



الدكتور ابراهيم سالم منصور

هندسة التآكل

والطرق الفنية في التصدي له!



دار الراتب الجامعية

هندسة التآكل
والطرق الفنية في التصدي له!

بسم الله الرحمن الرحيم

هندسة التآكل

والطرق الفنية في التصدي له!

الدكتور
ابراهيم سالم منصور
استاذ الهندسة الكيماوية
بجامعة الاسكندرية

دار الراتب الجامعية



شركة منشورات:
دار الراتب الجامعية
سجل تجاري ٤٧١٨٤/ بيروت

الادارة: بناية اسكندراني رقم (٣) الطابق (٢) مقابل مسجد الجامعة
المكتبة: بيروت - بناية سعيد جعفر - تجاه جامعة بيروت العربية
ص.ب: ١٩٥٢٢٩ بيروت/ لبنان
تلفون: ٣٠٦٥٠٥ - ٣١٧١٦٩ - ٣١٣٩٢٣ - ص. ب. ١٩٥٢٢٩
تلكس RATEB 43917LE

الفهــرس

كلمة الناشر

اعتمدنا منذ بدء عملنا في صناعة الكتاب اسلوب التخصص في المجالات الهندسية بفروعها والالكترونية والتقنية، ومواكبة أي تطور يطرأ عليها، حرصا منا على تغطية فراغ كبير في مكتبتنا العربية، وحتى لا نتشتت في مجالات العلوم الانسانية الواسعة والتي يغطي قسم كبير منها الزملاء الاكارم في لبنان والوطن العربي، وأيضا حتى لا نضيع في بحر العناوين الواسع، ويكون تخصصنا يغطي قسما هاما لم يأخذ حقه كاملا لهذا الوقت، وحتى يصبح للتقني والمهندس والمبرمج مكتبته العربية ومرجعه المناسب بلغته الحية.

لا ننكر ان المسيرة في هذا المجال العلمي شاقة وصعبة، خاصة في عدم جدواها من الناحية التجارية في كثير من الاحيان، لعدة اعتبارات عملانية معروفة لأغلب دور النشر حيث ان العمل فيها دقيق وشاق، وكميات طبعها ضئيلة قياسا بغيرها وهي بالتالي ليست مجزية نسبة لقلة عدد المتخصصين بمجالاتها، أو بالنسبة للفترة الزمنية الطويلة التي توزع بها!..

لكننا وبتشجيع ملموس من الهيئات العلمية والجامعات العربية، والمهندس التقني العربي، مستمرون في العطاء والمثابرة لتقديم كل جديد ومفيد.

نتقدم بالشكر العميق لكل مساهم بالتعاون معنا، ونخص بالذكر أعمدة الاساس في مؤسستنا، العمداء ورؤساء الأقسام والاساتذة والدكاترة المؤلفين والمدرسين في كلية الهندسة بفروعها في جامعة بيروت العربية، لهم منا أسمى آيات الشكر والامتنان، ونخص بالذكر المرحوم استاذنا الكبير عباس بيه بيومي واصدقائه الاوفياء، والذين كان لهم الفضل الكبير علينا في ما وصلنا اليه من نجاح وتفوق.

آملين من كل من يقرأ افتتاحيتنا قراءة الفاتحة عن روحه الطاهرة.

والله ولي التوفيق

الباب الأول

قوانين فاراداي

عند مرور تيار كهربي في محلول اليكتروليتي موضوع في خلية تحليل كهربي فإن هناك تغيراً كهروكيمياوياً يحدث عند الأقطاب ويتوقف مقدار التغير الحادث عند الأقطاب على كمية الكهربية المارة ويحدد العلاقة بين هاتين الكميتين ما يعرف باسم قوانين فاراداي.

قوانين فاراداي

قام فاراداي بدراسة التغييرات الكيميائية المصاحبة لمرور كمية معينة من الكهربية ومن تجاربه العديدة استنتج القانونان التاليان:

قانون فاراداي الأول:

وينص على أن: كمية التغير الكيماوي الناشىء من مرور تيار كهربي في محلول اليكتروليتي تتناسب طردياً مع كمية الكهربية المارة خلال المحلول وعلى ذلك فلو رمزنا لوزن المادة الذائبة أو المترسبة بفعل الكهربية بالرمز (m) ولشدة التيار الكهربي المارّ في المحلول الأليكتروليتي بالرمز (I) ولزمن مرور التيار بالرمز (t)، فإن قانون فاراداي الأول يمكن التعبير عنه رياضياً كما يلي:

$$M \alpha \, I \, t \quad \text{.......} (1)$$

ويلاحظ أن الكمية (I.t) هي كمية الكهربية ووحداتها أمبير ثانية أو كولوم ومن المعادلة رقم (1) يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$m = \omega_{\text{ي}} . I.t \quad \dots\dots (2)$$

حيث أن :

$\omega_{\text{ي}}$ = هو ثابت التناسب وهو يساوي الوزن الذائب أو المترسب (m) عندما تكون كمية الكهربية المارة مساوية لكولوم واحد . ويسمى هذا الوزن بالمكافىء الكيميائي الكهربي . (Electro - Chemical Equivelant).

قانون فاراداي الثاني :

وينص هذا القانون على أن أوزان المواد الذائبة بواسطة كمية واحدة من الكهربية تتناسب تناسباً طردياً مع الوزن المكافىء لهذه المادة .

فإذا فرضنا أن الوزن الذري للعنصر هو (A) وإن تكافؤه هو (Z) فإنه يمكن التعبير عن قانون فاراداي الثاني رياضياً كما يلي :

$$m \propto — \quad \dots\dots (3)$$

ومن المعادلتين (١)، (٣) يمكن كتابة ما يلي:

$$m \propto — It \quad \dots\dots (4)$$

$$m = \frac{A.I.T}{Z.F} \quad \dots\dots (5)$$

حيث $\frac{1}{F}$ هو ثابت التناسب أما (F) فهي الفاراداي وهي كمية الكهربية اللازمة لاذابة أو ترسيب الوزن المكافىء من العنصر أو المركب ويساوي عددياً 96500 كولوم أما $\frac{A}{Z}$ فهي الوزن المكافىء للعنصر ويرمز له بالرمز (e). وعلى ضوء ما تقدم يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$m = \frac{I.t.e}{96500} \quad \dots\dots (6)$$

تعاريف للوحدات الأساسية :

الأمبير : هي كمية الكهربية التي إذا أمر في محلول ملح من أملاح الفضة لمدة ثانية واحدة لتسبب في ترسيب (١,١١٨ ميللي جرام) من الفضة.

الأوم : هو عبارة عن المقاومة لعمود من الزئبق طوله (١٠٦,٣ سم) ووزنه ١٤٤٥,٢١ جم.

الفولت: هو عبارة عن فرق الجهد اللازم تسليطه لامرار تيار مقداره أمبير واحد خلال مقاومة مقدارها أوم واحد.

كمية الكهربية : هي حاصل ضرب شدة التيار في زمن مرور التيار ووحداتها هي الكولوم.

$$Q = I \times t \qquad (7)$$

حيث (Q) هي كمية الكهربية ، (I) هي شدة التيار ، (t) هي الزمن

الشغل الكهربي : هو حاصل ضرب كمية الكهربية المارة في فرق الجهد.

$$\omega = Q \times V = ItV \qquad (8)$$

حيث : (ω) هي الشغل الكهربي ، (V) هي فرق الجهد.

القدرة الكهربية : هي معدل بذل الشغل الكهربي وسنرمز لها بالرمز (P).

$$P = \frac{\omega}{t} \qquad (9)$$

كثافة التيار (i) هي خارج قسمة شدة التيار على مساحة القطب (A) المأخوذ تحت الدراسة .

$$i = \frac{I}{A} \quad \text{(10)}$$

كفاءة التيار وأسباب عدم كفاءته

في العمليات الكهروكيميائية يستغل التيار الكهربي لإحداث تغير كيماوي ولكن في كثير من العمليات الكهروكيميائية يحدث اكثر من تفاعل كيماوي واحد عند الأقطاب، وهذا يؤدي إلى تناقص في كفاءة استخدام الطاقة الكهربية في إجراء التغير الأساسي المطلوب عند الأقطاب . وكلما زاد الجزء من التيار المستخدم في إجراء التفاعلات الجانبية كلما قلت كفاءة التيار .

وتعرف كفاءة التيار بأنها ذلك القدر من التيار الذي يستهلك في إنتاج المنتج الأساسي أو الرئيسي ، وهناك أسباب عديدة تتسبب في عدم كفاءة التيار أثناء العمليات الكهروكيميائية منها :

1 ـ إعادة إتحاد نواتج المصعد والمهبط :

ومثال ذلك تحليل المحلول المائي لكلوريد الصوديوم فيتكون عند الكاثود أيدروكسيد الصوديوم بينما يتكون عند الأنود غاز الكلور وهو غاز له ذوبانية محدوده في الماء فإذا لم تصمم الخلية الكهربية التصميم الملائم أي بحيث يتم عزل مقصورة الأنود عن مقصورة الكاثود فإننا نجد أن هذا الغاز ينتشر نحو الكاثود حيث يتفاعل مع أيدروكسيد الصوديوم مكوناً ما يسمى بأكسي كلوريد الصوديوم . وكنتيجة لذلك تقل كمية الصودا الكاوية المتواجدة نتيجة استهلاكها في التفاعل السابق والذي يمكن توضيحه بالمعادلة التالية .

$$Cl_2 + 2\ NaoH \rightarrow NaCl + H_2O + NaOcl$$

ومن الواضح أن هذا التفاعل سوف يؤدي إلى تناقص في كمية أيدروكسيد الصوديوم المتكون . والآن إذا كان الهدف الأساسي هو إنتاجها

فإن ذلك يتطلب فصل نواتج التفاعل الأنودي عن نواتج التفاعل الكاثودي باستخدام حاجز مسامي (Diaphragm or Porous membrane) .

والذي يسمح بانتشار الأيونات ولا يسمح بانتشار الجزئيات وبذلك يمكن تحسين كفاءة التيار بالخلية . أما إذا كان الهدف الأساسي هو إنتاج أوكسي كلوريد الصوديوم والذي يستخدم في عمليات التبييض للمنسوجات ولب الورق وخلافه فإنه في هذه الحالة يجب تخليص الخلية من هذا الحاجز المسامي مع مراعاة تزويد الخلية بمقلب كي يعمل على خلط نواتج التفاعل الأنودي مع نواتج التفاعل الكاثودي .

2 ـ عدم ثبات النواتج الأساسية عند الأقطاب :

كما هو الحال في عملية إنتاج الألومنيوم فإن الحرارة الشديدة التي تتطلبها عملية الإنتاج للألومنيوم تؤدي إلى تبخر جزء منه ويتبع ذلك أن تكون الكمية المتراكمة عند الكاثود أقل من الكمية المفروض انتاجها وفقاً لقوانين فاراداي .

3 ـ التفاعل الكيميائي مع الأقطاب أو الألكتروليت المستخدم :

في عملية تحليل كلوريد الصوديوم نجد أن الكلور الناتج قد يتفاعل مع الأنود البلاتيني أو الجرافيتي أو قد يذوب الكلور في المحلول مكوناً للهيبوكلوريت.

4 ـ حدوث تفاعلات جانبية عند الأقطاب :

في كثير من العمليات الكهروكيماوية يحدث تصاعد الهيدروجين جنباً إلى جنب أثناء عمليات ترسيب الفلزات كهربياً وفي مثل هذه الحالة نجد أن جزءاً من التيار قد تم فقده في عمليات إنتاج الهيدروجين مما يؤدي إلى عدم كفاءة التيار .

التوصيل الكهربي للمحاليل الالكتروليتية

التوصيل الكهربي:« يمكن للتيار الكهربي أن ينتقل في المواد بطريقتين مختلفتين كما يلي :

أولاً : إنتقال التيار الكهربي خلال الموصلات الفلزية:

ويتم ذلك نتيجة حركة الالكترونات من طرف الموصل إلى الطرف الآخر ، وذلك لأنه من المعروف أن أجسام الفلزات تتكون في الغالب من ذرات فلزية متراصة في تناسق هندسي داخلي ، وهذه الذرات تتكون من أنوية تدور حولها الالكترونات في مدارات مختلفة البعد عن النواة ويسمى المدار الأخير بمدار التكافؤ ، وفي حالة الفلزات يكون المدار الأخير أكبر ما يمكن بحيث يصبح الترابط بين الالكترونات الموجودة في مدار التكافؤ وبين النواة أقل ما يمكن (نتيجة لكبر المسافة بين الالكترونات في هذا المدار وبين نواة الذرة) ، ولذلك تصبح هذه الالكتـرونات حرة الحركة تقريباً وتسمى بالالكترونات الحرة ، حيث تكون ما يسمى بالسحابة الألكترونية (أو الغاز الالكتـروني) التي تتحرك بين الأنوية الموجبة التي تكون قد تكونت نتيجة لرحيل هذه الالكترونات عن الذرات المتعادلة الموجودة أصلاً ، ويلاحظ أن هذه الألكترونات الحرة تتحرك عشوائياً في كل الاتجاهات داخل جسم الفلز بحيث يظل الفلز في أي حالة متعادل من الناحية الكهربية طالما أنه لم يطبق أي جهد كهربي خارجي على الفلز . أما إذا طبق جهد كهربي على السلك الفلزي فإننا نجد أن هذه الالكترونات الحرة قد اتخذت الأن إتجاهاً محدداً (هو الاتجاه الحقيقي لسريان التيار الكهربي) ولا يصبح السلك الفلزي الآن متعادل كهربياً. ونتيجة لسريان الالكترونات داخل الموصل الفلزي، فإنها كثيراً ما ترتطم بأيونات الفلز مما يتسبب في تحويل بعض الحركية لهذه الالكترونات إلى طاقة حرارية. ولذلك نجد أن درجة حرارة الموصل ترتفع وتزداد كمية الطاقة الكهربية المتحولة لحرارة كلما زادت مقاومة الموصل

الفلزي، ويسمى هذا النوع من التوصيل «بالتوصيل الفلزي للتيار» أو التوصيل الالكتروني «Electronic Conductance».

ثانياً : التوصيل الكهربي خلال المحاليل :

ويتم التوصيل الكهربي خلال المحاليل عن طريق حركة الأيونات من قطب إلى قطب آخر ويسمى هذا التوصيل « بالتوصيل الأيوني » وذلك لأنه يعتمد أساساً على حركة الأيونات كما أنه أحياناً يسمى « بالتوصيل الالكتروليتي » وذلك لضرورة تواجد الألكتروليت في المحاليل المائية كي ينتقل التيار وهو يخضع لقوانين فاراداي .

العوامل التي تؤثر في التوصيل الكهربي للمحاليل :

1 ـ عدد الأيونات :

يلاحظ أنه كلما زاد عدد الأيونات إزداد عدد الجسيمات التي تستطيع نقل التيار (إذ أنه هذا النوع من التوصيل يعتمد أساساً على حركة الأيونات) وبذلك نلاحظ أنه كلما زادت عدد الأيونات كلما زاد التوصيل الكهربي للمحلول وذلك إلى حد ما .

2 ـ سرعة الأيونات :

كلما زادت سرعة الأيونات كلما زاد استعدادها للتوصيل الكهربي ، ويلاحظ أن سرعة الأيون تعتمد على :

(أ) **حجم الأيون** : كلما زاد حجم الأيون زاد احتكاكه مع الوسط أثناء تحركه فيه وقلت سرعته.

(ب) **وزن الأيون** : كلما زاد وزن الأيون إحتاج إلى طاقة حركة اكبر لتحريكه .

(د) عدد الشحنات الكهربية التي يحملها الأيون :

كلما زاد عدد الشحنات الكهربية التي يحملها الأيون كلما زاد التجاذب المتبادل بينه وبين القطب المخالف له في الشحنة وزاد أيضاً التنافر بينه وبين القطب المماثل له في الشحنة مما يزيد من سرعته .

(هـ) درجة الحرارة :

درجة الحرارة تزيد من طاقة حركة الأيونات وتزيد من إنتشارها وتقلل من لزوجة الوسط وجميعها عوامل تؤدي إلى زيادة السرعة الأيونية.

التوصيل النوعي والتوصيل المكافىء : Specific and equivalent Conductance

المقاومة الكهربية لسلك (R) تتناسب تناسباً طردياً مع طول الموصل وعكسياً مع مساحة مقطعه وعلى ذلك فإذا رمزنا للطول بالرمز (l) ومساحة المقطع بالرمز (A) فإن :

$$R \propto l \quad (1)$$

$$R \propto \frac{1}{A} \quad (2)$$

$$R \propto l/A \quad (3)$$

$$R = \rho \, . \, l/A$$

حيث :

ρ = هي ثابت التناسب

وهي = R عندما l = 1 cm و $A = 1\ cm^2$.

ولذلك فهي تعرف « بالمقاومة النوعية ».

تعريف المقاومة النوعية :

هي مقاومة سلك على شكل مكعب طول ضلعه = 1 سم . ويلاحظ أن :

$$\rho = R. A/l$$

وعلى ذلك فإذا كانت وحدات المقاومة هي (الأوم) فإن وحدات (ρ) هي

(Ohm. cm or Ω. cm)

وفي دراستنا للمحاليل الالكتروليتية نجد أنه من الأنسب إستخدام التوصيل بدلاً من المقاومة .

ويعرف التوصيل بصفة عامة (C) بأنه مقلوب المقاومة .

$$C = 1/R \quad Ohm^{-1} \text{ or mhos}$$

$$C = \frac{A}{\rho . \ell}$$

أما التوصيل النوعي (K) فهو أيضاً مقلوب المقاومة النوعية .

$$\kappa = 1/\rho \quad Ohm^{-1}. Cm^{-1}$$

وبالتالي فإن التوصيل للمحلول (الكلي أو الأجمالي)

$$C = \kappa. A/l \quad Ohm^{-1}$$

$$\kappa = C. l/A \; Ohm^{-1}. Cm^{-1}$$

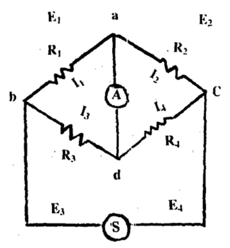
ويلاحظ أنه بينما وحدات المقاومة هي الأوم ، فإن وحدات التوصيل هي (Ohm^{-1}).

طرق قياس المقاومة

تقاس المقاومة لأي موصل كهربي باستخدام الترتيب المعروف بقنطرة

هويتستون Wheatstone وهي تتكون من أربعة أذرع :

(ab) و (ac)و (bd) و (cd) بها المقاومات (R_1، R_3، R_2، R_4) على الترتيب كما هو مبين بالرسم حيث (S) عبارة عن مصدر للتيار يربط ما بين النقطة (b) والنقطة (c).(A) عبارة عن أي جهاز للكشف عن مرور أي تيار كهربي موصل ما بين النقطة (a) والنقطة (d)، وغالباً ما يكون أميتر أو جلفانوميتر.



نفرض أن :

(E_4، E_3، E_2، E_1) هو فرق الجهد عبر الأذرع الأربعة .

وإذا فرضنا أن التيار المار في الأذرع هو الأربعة على الترتيب (I_4، I_3، I_2، I_1) وبتطبيق قانون أوم يمكننا الحصول على العلاقات التالية :

$$E_1 = I_1 R_1 \quad , E_2 = I_2 R_2$$

$$E_3 = I_3 R_3 \quad , E_4 = I_4 R_4$$

وإذا ضبطت المقاومات بحيث تكون القنطرة في حالة إتزان (ومعنى ذلك أنه لا يمر أي تيار خلال الأميتر أو الجلفانوميتر (A) وإذا كانت الحالة كذلك فإن الجهد عند النقطة (a) لابد وأن يكون مساوياً للجهد عند (d) ،

وحيث أن الذراع (ab) والذراع (bd) متصلتان عند النقطة (b):

∵ الجهد عند النقطة (a) والجهد عند النقطة (d) متساويان كما أوضحنا سلفاً فإنه يتبع ذلك أن الانخفاض في الجهد عبر الذراع (ab) (E_1) يجب أن تكون مساوياً للإنحدار في الجهد عبر الذراع (bd) (E_3) وبالمثل يمكن إثبات أن ($E_2 = E_4$) وعلى ذلك نحصل على العلاقتين التاليتين:

$E_1 = E_3, \; E_2 = E_4$

وبالتعويض في هاتين العلاقتين بالعلاقات الأربعة التي سبق الحصول عليها نحصل على الصورة التالية للعلاقتين السابقتين :

$$I_1 R_1 = I_3 R_3 \qquad (1)$$

$$I_2 R_2 = I_4 R_4 \qquad (2)$$

وبقسمة العلاقة (1) على العلاقة (2) نحصل على المعادلة رقم (3).

$$\frac{I_1 . \; R_1}{I_2 . \; R_2} = \frac{I_3 \; . \; R_3}{I_4 . \; R_4} \qquad (3)$$

∴ لن يكون هناك أي تيار يمر خلال القنطرة فإن التيار المار خلال الفرع (ab) لا بد وأن يكون مساوياً للتيار المار خلال الفرع (ac) أي أن:

$I_1 = I_2$

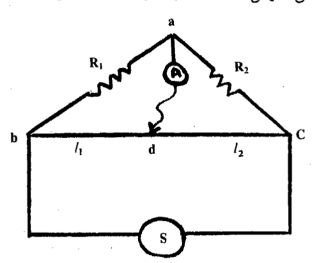
وبالمثل يكون التيار المار في الذراع (bd) مساوياً للتيار المار خلال الذراع (cd)أي أن:

$I_3 = I_4$

وبذلك فإنه ينتج أنه عند الاتزان للقنطرة فإن العلاقة بين المقاومات المكونة لأذرع القنطرة الأربعة تتخذ الصورة التالية:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

وبذلك إذا علم ثلاثة من المقاومات عدا المقاومة الرابعة فإنه من المعادلة السابقة يمكن حساب قيمة المقاومة المجهولة. وعادة تكون (R_1) غير معلومة بينما تكون (R_2) صندوق مقاومات يحتوي على عدد من المقاومات المعلومة. أما بالنسبة للمقاومات (R_4, R_3) فيمكن أن تكون عبارة عن سلك متجانس متماثل: (bdc) كما هو مبين بالشكل.



ويتحدد موضع d بحيث تكون القنطرة متزنة أي عندما لا يمر أي تيار كهربي خلال الأميتر (A) ونظراً لأن السلك متجانس فإنه بالنسبة (R_3/R_4) يمكن اتخاذها كالنسبة بين الأطوال (bd) و (dc) أي تساوي النسبة بين ℓ_1/ℓ_2.

قياس المقاومة للالكتروليت

إذا مر تيار مستمر خلال محلول الكتروليتي لقياس مقاومته فإن النتائج التي نحصل عليها تكون محتوية على الكثير من الأخطاء كما أنه يلاحظ في هذه الحالة وجود حيود عن قانون أوم وسبب ذلك أنه عندما يمر تيار مستمر خلال محلول الكتروليتي فإنه يحدث تفاعل كيميائي ويصحب ذلك تغير في التركيز للمحلول وعلى ذلك تكون المقاومة المقاسة للمحلول بعد حدوث تغيير في تركيزه ولذا تعتبر مثل هذه القياسات قياسات غير دقيقة. كما أنه يمكن أن

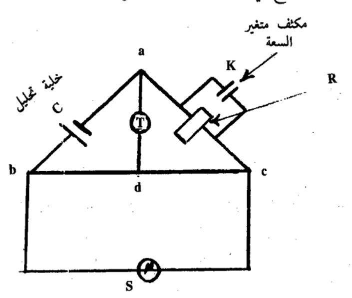
تتصاعد غازات أثناء عملية التحليل عند الأقطاب ويمكن لهذه الغازات أن تلتصق بسطح الأقطاب وتسبب عزل للاقطاب عن المحلول الالكتروليتي مما يجعل قيمة المقاومة المقاسة اكبر بكثير من المقاومة الحقيقية للمحلول وهي الظاهرة المسماة بالاستقطاب ، هذا بالإضافة إلى أنه نتيجة لاستخدام التيار المستمر فإنه يحدث تراكم للأيونات موجبة التكهرب حول القطب السالب وللأيونات سالبة التكهرب حول القطب الموجب وهذا من شأنه أن يولد (قوة دافعة كهربية) داخلية تعمل في اتجاه معاكس للجهد المطبق على الخلية المستخدمة في قياس التوصيل مما يقلل من الجهد المحصل ويؤدي إلى الحصول على نتائج غير دقيقة ، ولذلك كان الاتجاه الآن لمعالجة هذه الأخطاء إلى استخدام تيار متردد سريع ذو كثافة منخفضة ونتيجة للتردد فإنه يحدث انعكاس فـي اتجاه التيار على الأقل (١٠٠٠ مرة في الثانية الواحدة) ، وبذلك نجد أن الاستقطاب الناشيء من دفعة كهربية يتعادل كليةفي الدفعة التالية (لأنها سوف تكون مخالفة في الاتجاه) على فرض أن الدفعات متماثلة وبذلك يمكن التغلب على :

(أ) التغير في تركيز المحلول نتيجة لمرور التيار الكهربي إذ أن أي تغيير في التركيز ينتج بواسطة دفعة كهربية معينة يمكن أن يتلاشى نهائياً بمرور الدفعة الثانية .

(ب) كما يمكن لهذه الطريقة القضاء على تراكم الأيونات المختلفة حول الأقطاب لأن كل قطب الآن يعمل كأنود وكاثود في نفس الوقت وتتغير إشارته مع تردد التيار (وفي حالتنا يصل هذا التغيير إلى ١٠٠٠ مرة في الثانية الواحدة) .

أما ظاهرة الاستقطاب فيمكن القضاء عليها باستخدام أقطاب غير قابلة للاستقطاب وكذلك باستخدام ملف للحث (Induction Coil) كمصدر للتيار المتردد ، كما يجب في هذه الحالة استخدام أذن تليفونية لتحسس مرور

التيار المتردد المستخدم في قياس التوصيل الكهربي في المحاليل الالكتروليتية ويوضع المحلول الالكتروليتي في خلية خاصة في قنطرة هويتستون كما هو موضح بالرسم والمشار إليها بالرمز (C) في الذراع ab وصندوق المقاومات (R) في الذراع ac أما مصدر التيار المتردد فهو (S) ، (T) هي الأذن التليفونية وعملياً تكون كل من bd ، dc عبارة عن سلك متجانس متماثل من سبيكة من فلز البلاتين ممتدة على مقياس متري (مسطرة مدرجة) ويمكن للنقطة d أن تنزلق عبر cb حتى نصل إلى نقطة التعادل وذلك عندما لا نسمع أي صوت خلال الأذن التليفونية. فإذا كان السلك bc متماثل فإن النسبة بين طول الذراعين bd، dc تساوي النسبة بين مقاومتي هذين الزراعين. وإذا ما ضبطت المقاومة في صندوق المقاومات (R) بحيث كانت المقاومة فيه تساوي تقريباً المقاومة للالكتروليت في خلية التحليل فإن نقطة التوازن d نجد أنها أيضاً تقع في منتصف المسافة تقريباً، بين b,c.



وللدقة في قياسات التوصيل الكهربي فلا بد من احتياطات خاصة لازالة الأخطاء الناتجة من الحث الاجمالي للقنطرة ككل والذي من شأنه أن يجعل الحصول على أدنى صوت من الأذن التليفونية من أصعب ما يمكن ،

ويمكن تلافي ذلك عن طريق استعمال صندوق مقاومات جيد ، حيث تكون ملفات المقاومة فيه ملفوفة بطريقة ما بحيث تمحو الحث الذاتي للمقاومات ، كما يمكن استخدام مكثف متغير السعة عبر صندوق المقاومات وليكن (K) بحيث يضبط حتى نحصل على صوت تام الوضوح في الأذن التليفونية .

الأقطاب التي تستخدم في قياسات التوصيل الكهربي :

هذه الأقطاب عبارة عن صفائح من البلاتين الغير قابل للالتواء ومثبتة في مواضع ثابتة عن طريق لحمها في مواضع معينة في الزجاج الخاص بخلية القياس وحتى يزال أي أثر للاستقطاب يستخدم تيار متردد ، كما يفضل استخدام الأقطاب المصنوعة من البلاتين المغطى بطبقة من البلاتين المجزأ تجزيئاً دقيقاً (البلاتين الأسود) ويسمى هذا النوع من البلاتين بالبلاتين المبلتن Platinized Platiniun وتجري عملية البلتنة Platinization عن طريق إجراء عملية تحليل كهربي لمحلول يحتوي على (3%) من حمض الكلوروبلاتينيك إضافة (02. إلى 03.٪) من خلات الرصاص وفائدة أملاح الرصاص أنها تساعد على تكوين راسب من حبيبات صغيرة متجانسة متماسكة . ويبدو أن البلاتين الأسود يساعد على اتحاد الأيدروجين والأكسجين المتولدان ، من النبضات المتتابعة من التيار وبذلك يمكن أن يمحي أي آثار للاستقطاب .

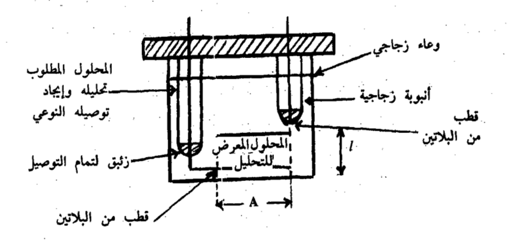
ولكن يجب أن يؤخذ في الاعتبار أن البلاتين الأسود احياناً ما يسبب مشاكل مثل أكسدة المركبات العضوية كما يمكن أن يمتص كميات محسوسة من الالكتروليت مما يسبب في تغيير في التركيز ولتلافي ذلك كله يستبدل بالبلاتين الرمادي عن البلاتين الأسود ، ويمكن تحضير البلاتين الرمادي عن طريق تسخين البلاتين اللامع إلى درجة الأحمرار . وهذا النوع من الاقطاب يقضي نهائياً على الاستقطاب كما يقلل جداً من تأثير الصعوبات الموضحة أعلاه .

خلايا قياس التوصيل الكهربي للمحاليل الالكتروليتيه

The Conductivity Cell

النوع الأول :

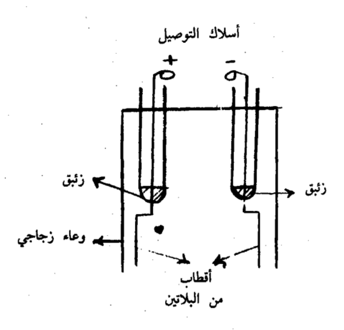
تصنع هذه الخلايا من زجاج غير قابل للذوبان (وذلك لأنها كثيراً ما تعمل في أوساط ذات قلوية عالية) ويجب أن تغسل جيداً بالماء المقطر ثم تجري لها عملية تبخير باستخدام بخار الماء وذلك للتأكد من أنها قد تخلصت تماماً من أي أيونات يحتمل أن تكون ملتصقة على أسطحها الداخلية ويوجد تصميمات متعددة وأشكال مختلفة من هذه الخلايا ، ومثال ذلك النوع الأول المبين بالرسم ويتكون من وعاء زجاجي له غطاء الأيونيت تنفذ خلاله أنبوبتين شعريتين ملحوم بها أسلاك متوازية ولضمان تمام التوصيل الكهربي بين الأقطاب والأسلاك الحاملة للتيار توضع في الأنابيب الشعرية قليلاً من فلز الزئبق الذي يعمل على تأكيد التوصيل الكهربي دون إدخال مقاومات جديدة ويستخدم هذا النوع من الخلايا في المعامل الدراسية لإجراء التجارب القياسية .



النوع الثاني : (خلية الغمر dipping Type cell).

وتأخذ خلية الغمر الشكل المبين بالرسم وهي :

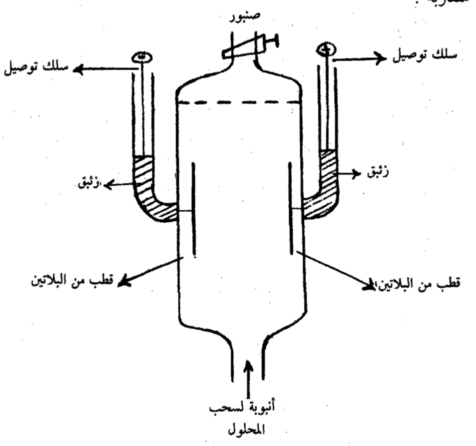
عبارة عن غلاف زجاجي أسطواني أو مخروطي الشكل يتدلى به أنبوبتين شعريتين ملحوم بهما قطبين من البلاتين وتستخدم هذه الخلية كثيراً في الأغراض الصناعية حيث لا تحتاج إلى تجهيزات خاصة ولاجراء القياس بها تحمل إلى موقع العمل وتغمر في المحاليل المراد قياس توصيلها ، وتوصل أطرافها بجهاز قياس التوصيل الكهربي ، ويلاحظ أن مثل هذا النوع من الخلايا يستخدم في قياس المحاليل ذات التوصيل العالي (أي ذات المقاومة المنخفضة) وذلك نظراً لبعد الأقطاب بعضها عن بعض بمسافة كبيرة .



النوع الثالث : (خلايا التوصيل التي تتخذ شكل ماصة Pippette Type)

وتأخذ هذه الخلية شكل الماصة ومزودة بصنبور في الأنبوبة العلوية بقصد الاحتفاظ بالمحلول أثناء عملية القياس وذلك عن طريق قفل الصنبور . أما إذا أريد التخلص من المحلول فيجري عملية فتح للصنبور

فيندفع المحلول إلى أسفل ويستخدم هذا النوع من الخلايا في الصناعة لسهولة تداوله فينقل إلى موقع العمل حيث تجري القياسات الكهربية اللازمة ويختلف هذا النوع من الخلايا عن سابقه في أنه يستخدم في قياس المحاليل ذات المقاومة الكبيرة والتوصيل الأقل وذلك نظراً لأن الأقطاب إلى حد ما متقاربة .



مواصفات الماء المستخدم في قياسات التوصيل الكهربي : The Conductivity Water.

الماء المقطر موصل رديء للكهربية ، ولكن نظراً لتواجد بعض الشوائب مثل الامونيا وثاني أكسيد الكربون وآثار من مواد ذائبة أخرى ناشئة من الأوعية التي تحفظ فيها هذه المياه ونتيجة للهواء والأتربة وخلافه فإننا نجد أن التوصيل الكهربي للماء المقطر عالي نسبياً إلى درجة أنه قد يؤدي إلى أخطاء

إذا ما استخدم هذا الماء في القياسات الخاصة بالتوصيل الكهربي لأي الكتروليت . وسبب ذلك أن التوصيل الكهربي المقاس سوف يكون مجموع التوصيل الكهربي للالكتروليت مضافاً إليه الشوائب الموجودة في الماء . ومعظم تأثير هذه الشوائب خصوصاً إذا كان الالكتروليت المراد قياس التوصيل الكهربي له عبارة عن الكتروليت ضعيف (أي لا يتأين كلية إلى أيونات). وفي عدد محدود من الالكتروليتات فإن التوصيل الكهربي لها يمكن الحصول عليه عن طريق اقتطاع التوصيل الكهربي للماء من التوصيل الكهربي الكلي للماء والالكتروليت. إلا أنه ليست الحالة بهذه السهولة دائماً إذ أن هناك عوامل أخرى تدخل في الاعتبار ومنها أنه ربما يكون لهذه الشوائب المقدرة على الدخول في تفاعل كيماوي مع الالكتروليت المراد قياس التوصيل الكهربي له منتجة مواد جديدة لها توصيل كهربي مخالف. هذا بالإضافة إلى أن هذه الشوائب أحياناً ما يكون لها تأثير على وضع الاتزان الأيوني للالكتروليت ومثال ذلك أنها ربما تؤثر بما يسمى بتأثير الأيون المشترك الذي يمكن توضيحه بالمعادلات التالية .

$$CH_3\,COOH \rightarrow CH_3\,COO^- + H^+$$

$$CH_3\,COONa \rightarrow CH_3\,COO^- + Na^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H+]}{[CH_3\,COOH]} = 1.8\times 10^{-5}$$

K_a = ثابت التأين الحامض الخليك

ولذلك نجد أنه من الضروري في عمليات قياس التوصيل الكهربي للالكتروليتات ان نستخدم نوع معين من الماء يسمى ماء قياس التوصيل الكهربي The Conductivity H_2O وأهم خواص هذا الماء أنه لا يحتوي على أي شوائب وأملاح ، ولقد قام كوهال راوش Kolhrausch بتحضير ماء قياس التوصيل الكهربي عن طريق تقطير الماء في وجود برمنجانات البوتاسيوم

القاعدية تحت ضغط منخفض ، وفائدة برمنجنات البوتاسيوم هي أكسدة المواد العضوية التي يحتمل أن تتواجد في الماء إلى ثاني أكسيد الكربون والماء وبعض أملاح النشادر ـ أما فائدة وجود القاعدة (وتستخدم غالباً الصودا الكاوية) حتى تتحد مع (CO_2) المتكون وتحوله من صورة قابلة للتطاير إلى صورة غير قابلة للتطاير . ولضمان تحرير الماء الناتج من أية أيونات غريبة فلقد أعاد كوهال راوش Kohlrausch تقطير الماء (48 مرة) جامعاً الماء المقطر الناتج في المرات الأولى للتقطير في أوعية زجاجية من زجاج ذو صلابة عالية ثم في أوعية من النيكل فأوعية من الفضة ، وفي النهاية تم جمعها في أوعية من البلاتين وكان التوصيل النوعي للماء الذي حصل عليه هو :

(4.3×10^{-8} أوم$^{-1}$. سم$^{-1}$).

ويمكن الحصول على ماء نقي بالقدر اللازم لاستخدامه في عمليات قياس التوصيل الكهربي وذلك عن طريق تقطير الماء العادي عدة مرات في وجود محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية أي في وجود قاعدة .

ثابت الخلية وكيفية حسابه :

من المعلوم أن التوصيل النوعي لالكتروليت ما يمكن التعبير عنه كما يلي :

$$\kappa = 1/ R. l/A$$

حيث:

K = هو التوصيل النوعي ، R = هي المقاومة الكلية للمحلول.

l = هي المسافة بين الأقطاب ، A = هي مساحة القطب

ويلاحظ أن المقدار l/A يكون كمية ثابتة للخلية الواحدة ويسمى هذا المقدار بثابت الخلية The Cell Constant ويرمز له بالرمز κ وله الوحدات

(سم$^{-1}$) ، وبذلك يمكن كتابة العلاقة السابقة كما يلي :

$$\kappa = K/R$$

وليس من المناسب قياس أو تحديد قيم كل من A ، l قياساً ، لأن ذلك في منتهى الصعوبة ولأن المساحة الحقيقية لا تمثل المساحة المقاسة هندسياً إلا إذا كان السطح أولاً تام الاستواء وثانياً تام النعومة . وهذه ما يستحيل تواجده عملياً ولذلك فإنها تقاس معملياً وذلك عن طريق قياس المقاومة R لالكتروليت معلوم توصيله النوعي κ ومن المعادلة السابقة تصبح كل من κ، R معلومتان وبذلك يسهل حساب ثابت الخلية κ .

والالكتروليت الذي يستخدم دائماً في مثل هذه القياسات هو كلوريد البوتاسيوم KCl وذلك لأن التوصيل النوعي لهذا الألكتروليت معروف إلى درجة عالية من الدقة .

تأثير التركيز على كل من التوصيل المكافىء والتوصيل النوعي .

يتأثر كل من التوصيل المكافىء والتوصيل النوعي بزيادة التركيز ويكون هذا التأثير أكبر في حالة الاليكتروليتات الضعيفة عنه في حالة الأليكتروليتات القوية ويمكن تفسير تأثير التركيز على كل من التوصيل المكافىء والتوصيل النوعي كما يلي :

أولاً : تأثير التركيز على التوصيل المكافىء :

من القياسات للتوصيل المكافىء للالكتروليتات عند تراكيز مختلفة وجد أن التوصيل المكافىء يزداد كلما قل التركيز ، ويفسر هذا التناقص في التوصيل المكافىء مع زيادة التركيز في إتجاهين: الأول يخص الالكتروليتات الضعيفة والاتجاه الثاني يخص الأليكتروليتات القوية .

1 ـ نظرية أرهينوس لتفسير تناقص التوصيل المكافىء مع زيادة التركيز في حالة الالكتروليتات الضعيفة .

وتعزى هذه النظرية التناقص في التوصيل المكافىء مع زيادة التركيز إلى النقص في درجة التأين (تعرف درجة التأين بانها كمية الاليكتروليت والتي تتحول من جزئيات متعادلة إلى أيونات من واحد جرام جزيئي). ولما كانت الأيونات هي المسئولة عن توصيل التيار فإن أي تناقص في عدد هذه الأيونات يتسبب أيضاً في تناقص التوصيل المكافىء . ويمكن الحصول على تأثير التغير في التركيز على درجة التأين وذلك بتطبيق قانون استوالد للتخفيف (قانون فصل الكتلة على الإتزانات الأيونية) على التأين للالكتروليت الضعيف HA على سبيل المثال :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

1 (عدد الجزئيات الموجودة أصلاً)

α (درجة التأين)

$1 - \alpha$ (عدد الجزئيات الموجودة بعد التأين) $\qquad \alpha \qquad \alpha$

ولأي تركيز وليكن (C)

$$C(1-\alpha) \qquad C\alpha \qquad C\alpha$$

وعليه يكون ثابت التأين للحامض يمكن التعبير عنه حسب المعادلة التالية .

$$K = \frac{[H+]\,[A^-]}{[HA]} = \frac{C\alpha .\, C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

$$= \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

ونظراً لأن الاليكتروليت ضعيف فإن قيمة درجة التأين (α) تكون

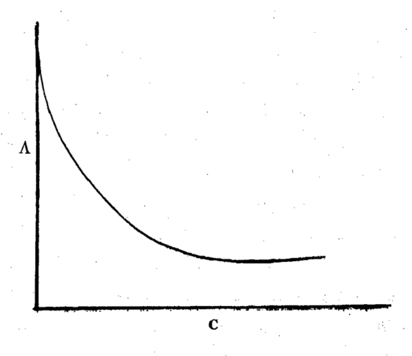
صغيرة إلى درجة أنه يمكن اهمالها دونما خطأ كبير وبالتالي فإن :

$$K = C\alpha^2$$

$$\alpha^2 = \frac{K}{C}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

ومن العلاقة الأخيرة نتبين أنه كلما زاد التركيز فإن قيمة (α) تتناقص (K ثابت التأين للحامض مقدار ثابت لا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة)، وعلى ذلك فإنه كلما قل التركيز تزداد عدد الأيونات المتأينة من كل جرام مكافىء من الاليكتروليت وبالتالي يزداد التوصيل المكافىء أيضاً ويتغير التوصيل المكافىء مع التركيز في حالة الخليك وكما هو مبين بالشكل التالي. ومن هذا الشكل يتضح أنه مع زيادة التخفيف يأخذ التوصيل المكافىء في التزايد حتى يصل إلى قيمة نهائية تسمى (Λ_0) أي التوصيل المكافىء عند تركيز يساوي صفر وأحياناً يرمز له بالرمز Λ_∞ أي عند تخفيف لا نهائي .



معنى درجة التأين أو النسبة $\wedge_c / \wedge_0$:

ولما كان التناقص في التوصيل المكافىء في حالة الاليكتروليتات الضعيفة سببه تناقص عدد الأيونات مع زيادة التركيز لذا فإننا نجد أنه عند التخفيف اللانهائي وعندما يصل التوصيل المكافىء إلى أعلى قيمة له تكون كل الجزئيات قد تحولت إلى أيونات وتكون قيمة درجة التأين (α) في هذه الحالة مساوية للواحد الصحيح . أما عند أي تركيز آخر وليكن (C) فإن قيمة (α) تكون أقل من الواحد الصحيح ويمكن حساب قيمتها من المعادلة التالية :

$$\alpha = \frac{\wedge_c}{\wedge_0}$$

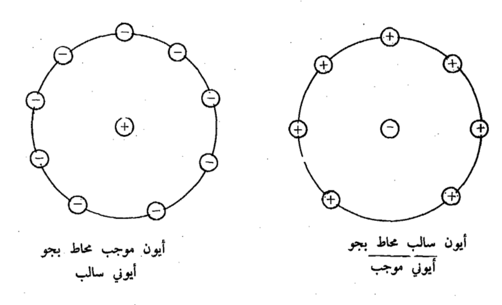
حيث ($\wedge_c$) هو التوصيل المكافىء عند التركيز (C).

2 ـ نظرية التجاذب المتبادل بين الأيونات :

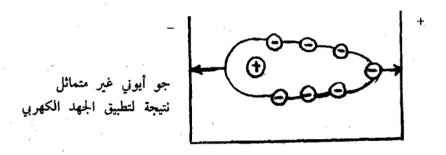
أعزى أرهينوس في نظريته لتفسير تناقص التوصيل المكافىء مع زيادة التركيز إلى التناقص من درجة التأين . وهذا يتناسب في الحقيقة وحالة الآليكتروليتات الضعيفة مثل حامض الخليك وهيدروكسيد الأمونيوم . . إلخ . ولكن هذه النظرية فشلت تماماً في معالجة الأمر بالنسبة للالكتروليتات القوية خصوصاً وأن البحوث المتقدمة بواسطة الأشعة السينية وخلافه قد أكدت أن مثل هذه الالكتروليتات تكون متأينة تماماً حتى وهي في حالة الصلابة . ولا علاقة على الاطلاق بين عدد الأيونات الناتجة من تأين واحد جم مكافىء من الاليكتروليت وبين تركيزه . ومن الواضح تماماً أنه عند إذابة هذه الالكتروليتات في الماء فكل ما في الأمر أن هذه الأيونات تصبح الآن حرة الحركة في نقل التيار الكهربي . (يصعب حركة هذه الأيونات وهي موجودة في حالة الصلابة نظراً لتماسكها داخل البناء البللوري للأملاح الصلبة نتيجة لقوى التجاذب المختلفة ، إلا أنه عندما تتحول إلى مصهور فإن الأيونات في

هذه الحالة تمتلك الطاقة اللازمة لقهر قوى التجاذب وتصبح حرة الحركة وتستطيع نقل التيار دون الحاجة إلى وجود مذيب يمنحها مرونة الحركة ويحررها من قيود الحالة الصلبة ويحولها إلى محلول)، وطالما أن هذه المواد متواجدة على صورة أيونات حتى وهي في حالة الصلابة حيث تكون المسافات البينية بينها أصغر ما يمكن فلا بد أن تكون تامة التأين في المحاليل .

وإذا كانت الحالة كذلك فما هو السبب إذاً لتناقص التوصيل المكافىء مع زيادة التركيز خصوصاً وأننا إعتبرنا أن عدد الأيونات الناتجة من تأين واحد جرام مكافىء من الاليكتروليت القوى كمية ثابتة لا تتوقف على التركيز ، ولقد قدمت النظريات الحديثة التي أقامها كل من (دي باي ، وهيكل ، وأونساكار Debye, Huckel and onsager). التفسير لهذا التناقص في التوصيل المكافىء مع زيادة التركيز على أن سببه التناقص في السرعة الأيونية . وأهم أسس هذه النظرية أن الأيونات في المحاليل المخففة تكون نسبياً مبتعدة عن بعضها وبذلك يكون تأثير بعضها على البعض الآخر أقل ما يمكن . ولكن كلما زاد التركيز فإن الأيونات تأخذ في الإقتراب شيئاً فشيئاً وبالتالي يزداد التجاذب الاليكتروستاتيكي بين الأيونات المختلفة مما ينجم عنه تناقص في سرعاتها ويتبع ذلك تناقص في توصيلها المكافىء . وواضح أن احتمال تواجد أيون مخالف في الشحنة بجوار ايون معين أعلى من وجود أيون من نفس الشحنة ولذلك فإن النظرية تنص على أن كل أيون يكون محاطاً بجو أيوني متماثل من أيونات مخالفة له في الشحنة بحيث تكون الشحنة النهائية لهذا الجو الأيوني مخالفة لشحنة الأيون الأصلي . وعندما تطبق القوة الدافعة الكهربية مما يقتضي أن تتحرك الأيونات الموجبة في اتجاه الكاثود والأيونات السالبة نحو الأنود أي أن : مركز الجو الأيوني في اتجاه والغلاف نفسه (الجو الأيوني المحيط به) في اتجاه معاكس وعلى ذلك نجد أن أيون المركز يحاول أن يتخلص من الجو الأيوني ، والجو الأيوني بدوره يحاول أن يتخلص من التجاذب بينه وبين أيون المركز مما يتطلب وقتاً أطول من ذلك اللازم عندما لا يكون هناك



أي جو أيوني متكون وبذلك نجد أن سرعة الأيونات تنخفض.



وهناك سبب آخر يؤدي إلى تناقص سرعة الأيونات كنتيجة لتكون الجو الأيوني وهو أن الجو الأيوني يكون أكبر حجماً من الأيون المنفرد مما يتسبب في زيادة قوى الاحتكاك بينه وبين الوسط الذي يتحرك فيه ، وهناك سبب ثالث وهو أنه نتيجة أن جزيئات الماء جزيئات قطبية فإن الجو الأيوني يحاول أن يأخذ معه أثناء حركته جزيئات من الماء تكون في حالة تجاذب الكتروستاتيكي مع الأيون ، أما السبب الثالث فهو أنه نتيجة لتجاذب جزيئات الماء بالقوة الالكتروستاتيكية فإن ذلك يعوق حركة جزيئاتها، أي يزيد من لزوجتها الموضوعية ويعوق أي حركة فيها.

ولقد صاغ كل من Debye, Hückel, Onsager العلاقة الرياضية التي

تربط بين التوصيل المكافىء والتركيز فكانت لها الصورة التالية :

$$\wedge = \wedge_0 - [\cdot \frac{82.4}{(DT)^{1/2}\eta} + \frac{8.2 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \cdot \wedge_0] \sqrt{C}$$

حيث :

C هي التركيز (جم مكافىء / لتر) .

$\wedge_0$ التوصيل المكافىء عند تجفيف لا نهائي .

T هي درجة الحرارة المطلقة .

η هي اللزوجة .

D هو ثابت العزل الكهربي .

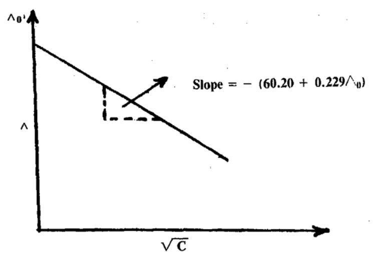
ويلاحظ أن ثابت العزل الكهربي موجود بالمقام ومعنى ذلك أنه كلما زادت قيمته كلما قل معدل التناقص في التوصيل المكافىء مع الزيادة في التركيز ، وهذا الاستنتاج النظري يتمشى إلى حد كبير والنتائج المعملية ، ويلاحظ أنه يمكن وضع المعادلة السابقة على الصورة البسيطة التالية :

$$\wedge = \wedge_0 - (A + B \wedge_0) \sqrt{C}$$

حيث :

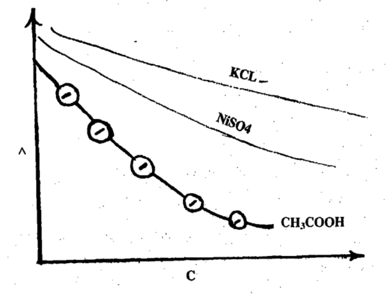
B, A ثوابت تعتمد فقط على درجة الحرارة وذلك للمذيب الواحد وللماء عند ٢٥°م وجد أن B, A لهما القيم (٢٠ و٦٠ ، ٢٢٩ و٠) على الترتيب وبذلك يمكن للمعادلة السابقة أن تتخذ الصورة التالية :

$$\wedge = \wedge_0 - (60.20 + 0.229 \times \wedge_0) \sqrt{C}$$



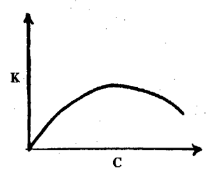
وهذا يعني أن العلاقة بين ($\sqrt{C}$) والتوصيل المكافىء ($\wedge$) هي علاقة خطية ، وأن ميل هذا الخط المستقيم الناشىء من توقيع ($\wedge$) مقابلاً لـ ($\sqrt{C}$) هو ($60.20 + 0.229\ \wedge_0$) وفائدة العلاقة الأخيرة أنها تمكننا من الحصول على قيم أكثر دقة للتوصيل المكافىء عند تخفيف لا نهائي أكثر من القيم التي يمكن الحصول عليها من توقيع التوصيل المكافىء مقابلاً للتركيز .

وذلك أنه لا يمكن في هذه الحالة الوصول إلى قيمة محدودة لـ ($\wedge_0$) عن طريق مد المنحنى إلى ($C = 0$) .



(أ) تأثير التركيز على التوصيل النوعي :

من تعريف المقاومة النوعية أثبتنا أنها توصيل كافة الأيونات الموجودة في حجم مقداره سنتيمتر مكعب واحد وعلى ذلك إذا زاد التركيز داخل هذا الحجم فمعنى ذلك أن عدد الأيونات الموجودة في هذا الحجم قد إزداد أيضاً ، ولما كان التوصيل يعتمد على عدد الأيونات فإننا نتوقع زيادة في التوصيل النوعي نتيجة لزيادة التركيز ولكن هذه الزيادة في التوصيل النوعي مع التركيز تصل إلى مدى معين ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص كما هو مبين بالشكل التالي ويمكن تفسير هذا الانخفاض في التوصيل النوعي في التراكيز العالية كما يلي :



أولاً : حالة الالكتروليتات القوية :

في هذه الحالة ونتيجة لتزايد التركيز تتزاحم الأيونات بحيث تصبح المسافات البينية بينها أقل ما يمكن وبذلك تزداد قوى التجاذب الالكتروستاتيكية بين الأيونات المخالفة في الشحنة مما يسبب تناقص في سرعة هذه الأيونات ، ولما كان التوصيل النوعي يتوقف على سرعة الأيونات هذا بالإضافة إلى عددها (يلاحظ أنه في حالة الالكتروليتات القوية يكون عدد الأيونات ثابتاً ولا تأثير لزيادة التركيز على درجة التأين في هذه الحالة إذ أنه ثبت عملياً أن هذه الالكتروليتات تكون متأينة حتى وهي في حالـة الصلابة)

فإنه كنتيجة لتناقص سرعة الأيونات في هذه الحالة مع زيادة التركيز يعزى التناقص في التوصيل النوعي .

ثانياً : حالة الالكتروليتات الضعيفة :

وفي هذه الحالة نجد أيضاً أن هناك تزايد في التوصيل النوعي مع زيادة التركيز وذلك في المراحل الأولى لزيادة التركيز ، ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص كما هو مبين بالشكل أعلاه ويمكن تفسير زيادة التوصيل النوعي مع زيادة التركيز وذلك في المراحل الأولى كنتيجة لزيادة عدد الأيونات ، أما تناقص التوصيل النوعي مع زيادة التركيز ، وذلك في التراكيز العليا فسببه هو أنه كلما زاد التركيز قلت درجة التأين ($\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$) ، ومعنى ذلك أنه في التراكيز العليا يكون معدل التناقص في درجة التأين كبير بحيث يتسبب في تناقص عدد الأيونات ، هذا بالإضافة إلى أن سرعة الأيونات أيضاً سيتناقص نتيجة لتزاحم الحيز بالتراكيز المرتفعة من المذاب ، وعلى ذلك يوجد في هذه الحالة عاملان يؤثران على الزيادة والتناقص النوعي وهما :

(أ) عدد الأيونات .

(ب) سرع هذه الأيونات .

(ب) تأثير المذيب على الصفات الكهربية لأي الكتروليت:

تتصرف بعض الالكتروليتات في وجود مذيبات معينة كالكتروليتات قوية . بينما تتصرف في مذيبات أخرى كالكتروليتات ضعيفة وسبب ذلك أن هناك مذيبات قطبية وأخرى غير قطبية ، كما أن هناك مذيبات ثابت العزل الكهربي لها كبيراً The Dielectric Constant وهناك جزيئات ثابت العزل الكهربي لها صغير .

تعريف (الجزيء القطبي) :

هو ذلك الجزيء الذي يتكون من ذرات مختلفة الميل تجاه الالكترونات .

ومثال ذلك : جزيء الماء فنجد أن جزيء الماء يتكون من ذرة من الأكسجين وذرتين من الأيدروجين ، إلا أن ذرة الأكسجين أكثر ميلاً للارتباط بالالكترونات عن ذرة الأيدروجين ، وعلى ذلك نجد أن الرابطة التساهمية التي تربط بين الأكسجين والأيدروجين والتي تتكون من الكترونين بالمشاركة (أي الكترون تقدمه ذرة ذرة الأيدروجين وآخر تقدمه ذرة الأكسجين، نجد أن هذين الالكترونين في مواقع أقرب للاكسجين منها إلى الأيدروجين.

وكنتيجة لتراكم الالكترونات حول ذرة الأكسجين نجد أنه ينشأ هناك شحنة كهربية سالبة موضعية كما أنـه نتيجة لابتعاد الالكترونات عن ذرات الأيدروجين فإنه يتولد هناك أيضاً شحنات كهربية موجبة بحيث يصبح على الجزيء مركزين أحدهما سالب الشحنة بالقرب من الأوكسجين ويسمى بالقطب السالب للجزيء ومركز موجب آخر بين ذرتي الأيدروجين يسمى بالقطب الموجب وعلى ذلك يكون بالجزيء قطبين أحدهما موجب والآخر سالب إلا أن هاتين الشحنتين ولو أنهما مختلفتين في الإشارة إلا أنهما متساويتين في المقدار ويسمى مثل هذا الجزيء بالجزيء القطبي وبالاختبارات بالأشعة السينية وجد أن الزاوية بين الرابطتين التساهميتين في جزيء الماء هي ١٠٥° . وأن محور الجزء القطبي يتوسط هذه الزاوية .

نعريف ثابت العزل الكهربي (D) :

وفقاً لقانون كولوم تتناسب قوة التجاذب بين أي شحنتين كهربتين

مختلفتين في الإشارة على حاصل ضرب مقدار الشحنتين وعكسياً مع مربع المسافة بينهما .

أي أن :

$$F \alpha \frac{Q_1 . Q_2}{r^2}$$

حيث :

F هي قوة التجاذب أو التنافر حسب أن كانت الشحنات من نوع واحد أو من نوعين مختلفين .

Q_1, Q_2 هي مقدار الشحنتين الكهربتين .

r هي المسافة بينهما .

ويمكن وضع هذه المعادلة بالصورة التالية :

$$F = \frac{Q_1 . Q_2}{D . r^2}$$

ويسمى (D) بثابت العزل الكهربي وهو يتوقف على نوع الوسط الفاصل بين الشحنتين الكهربتين ويلاحظ أنه كلما زادت قيمة (D) كلما قل التجاذب بين الشحنتين الكهربتين كما أنه كلما قلت قيمة (D) كلما زاد التجاذب بين الشحنتين الكهربتين وتبعاً لذلك يستطيع المذيب أن يغير من الصفات الكهربية للالكتروليت .

فإذا كان المذيب له ثابت عزل كهربي مرتفع فإنه يزيد من درجة التأين للالكتروليت الضعيفة .

وذلك كنتيجة لأنه يقلل من قوى التجاذب بين الشحنات الكهربية : الموجودة على الأيونات ويقلل من تجمعها من جديد حتى لا تتحول إلى

جزئيات غير متأنية وبذلك تتصرف الالكتروليتات كالكتروليت يملك عدداً كبيراً من الأيونات «أي درجة تأينه مرتفعة».

بينما إذا كان المذيب له ثابت عزل كهربي منخفض فإن ذلك يؤدي إلى زيادة التجاذب بين الأيونات المختلفة في الشحنة ويسبب تجمعها من جديد على صورة جزيئات غير متأينة وبذلك يظهر الألكتروليت كالكتروليت ضعيف كما يمكن أن يكون لثابت العزل الكهربي تأثير على سرعة الأيونات هذا بالإضافة إلى تأثيره على عدد الأيونات كما أوضحنا وذلك كما يلي : -

في المحلول يوجد تجاذب بين الأيونات المختلفة في الشحنة وعند وضع قطبين كهربين في المحلول وتطبيق جهد كهربي عليهما نجد أن الأيونات موجبة التكهرب تميل للحركة نحو القطب السالب بسرعة معينة وكذلك الأيونات سالبة التكهرب تميل للحركة نحو القطب الموجب بسرعة معينة وهذه السرعة تقل في المقدار إذا كان التجاذب بين هذه الأيونات كبير وبذلك إذا استخدمنا مذيب ثابت العزل الكهربي له مرتفع فإن هذا المذيب سوف يقلل التجاذب الكهربي بين الأيونات المختلفة في الشحنة مما يسبب تحررها من الجذب المتبادل وهذا يؤدي بدوره إلى زيادة السرعة التي تتحرك بها الأيونات نحو الأقطاب المختلفة وهذا بعكس الحالة التي يستخدم فيها مذيب ثابت العزل الكهربي له منخفض فإنه في هذه الحالة يكون التجاذب بين الأيونات أكبر ما يمكن وهذا يؤخر حركته نحو الأقطاب المختلفة أي يؤدي إلى تناقص سرعته ويتبع ذلك انخفاض في التوصيل الكهربي للأيونات.

قانون كوهال روس للتوصيل الأيوني المستقل :

Kohlraush's Law of Independant Migration:

عند التخفيف اللانهائي نجد أن الأيونات قد تحررت من التجاذب المتبادل بين بعضها البعض وكذلك لم يعد هناك أي فرصة لتكوين الجو الأيوني

أو أزواج الأيونات أي أن الأيونات قد أصبحت في حالة مثالية للدراسة .

وإذا ما أخذ على سبيل المثال التوصيل المكافىء عند تخفيف لا نهائي لكل من أيونات الصوديوم والبوتاسيوم لنفس الأيونات كما يلي : -

$KCl \quad \Lambda_0 = 130 \qquad KNO_3 \quad \Lambda_0 = 126.3 = 3.7$

$NaCl \quad \Lambda_0 = \frac{108.9}{21.1} \qquad NaNO_3 \quad \Lambda_0 = \frac{105.2}{21.1} = 3.7$

ومما تقدم نجد أن الفرق ثابت في التوصيل المكافىء للانتقال من الصوديوم إلى البوتاسيوم لنفس الأيون وكذلك هناك فرق ثابت للانتقال من أيون الكلوريد إلى أيون النترات لنفس الكاتيون. أيضاً يلاحظ أن أيون البوتاسيوم أقدر على نقل التيار الكهربي من أيون الصوديوم وكذلك فإننا نجد أن أيون الكلوريد أقدر على نقل التيار الكهربي من أيون النترات وهذا ما دعا كوهال روش إلى الاستنتاج «أنه عند التخفيف اللانهائي يشترك كل أيون من الأيونات بقدر محدد في التوصيل النهائي للالكتروليت».

هذا القدر يتوقف على الأيون نفسه ولا يتوقف على الأيون الآخر المشترك معه في تكوين الالكتروليت .

وبالتالي فإن قيمة التوصيل المكافىء عند تخفيف اللانهائي يمكن كتابته على أنه مجموع عاملين مستقلين احداهما يعزي للكاتيونات والأخرى للأنيونات ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالمعادلة التالية :

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

حيث :

λ_0^+ هي التوصيل الأيوني عند التخفيف لا نهائي للكاتيونات .

λ_0 هي التوصيل الأيوني عند تخفيف لا نهائي للأنيونات .

ويلاحظ أن التوصيل الأيوني للأنيونات عند تخفيف اللانهائي هو كمية ثابتة للأيون المعين في المذيب المعين ولا تتغير إلا بتغير درجة الحرارة « ويلاحظ أن التوصيل الأيوني يزيد بارتفاع درجة الحرارة » .

السرعة المطلقة للأيونات أو انطلاقية الأيونات :

Absolute Ionic Velocities or Ionic Mobilities:

بما أن التوصيل المكافىء عند تخفيف لا نهائي يصل إلى قيمة نهائية محددة وهذا يعني أن كل الأيونات تشترك في نقل التيار الكهربي .

وفي مرحلة التراكيز المنخفضة جداً نجد أن المحاليل المحتوية على الأوزان المكافئة من الالكتروليتات تحتوي على نفس العدد من الأيونات أو أن عدد الشحنات المحمولة بكل الأيونات تكون متساوية في كل حالة .

ومن المعروف أن مقدرة الكتروليت ماء على توصيل التيار الكهربي تتوقف على حاصل ضرب عدد الأيونات × عدد الشحنات التي يحملها الأيون « الشحنات الكلية » .

وبما أن الشحنات الكلية ثابتة للمحاليل التي تحوي الأوزان المكافئة عند التخفيف اللانهائي فإن اختلاف التوصيل المكافىء من حيث القيمة العددية بين الكتروليت والكتروليت آخر مرده إلى اختلاف سرعة الأيونات المكونة لكل من الاليكتروليتي .

ويلاحظ أن السرعة التي يمكن لجسيم مشحون أن يتحرك بها تتوقف على الجهد المطبق وتعرف انطلاقية الأيون The Ionic Mobility بأنها سرعة هذا الأيون عندما يكون الانحدار في الجهد مساوياً لفولت واحد لكل سنتيمتر .

ولو فرضنا أن :

(U^0_-, U^0_+) هي السرعات الحقيقية للأيونات الموجبة والأيونات

السالبة عند تخفيف لانهائي وتحت انحدار في جهد مقداره الوحدة.

أي أن (U^0_-, U^0_+) هي في الحقيقة انطلاقية الأيونات وعليه فإن التوصيل الكهربي المكافىء عند تخفيف لانهائي يتناسب مع مجموع هاتين الكميتين . أي أن :

$$\Lambda_0 \; \alpha \; (U^0_+ + U^0_-)$$
$$\therefore \Lambda_0 = K\,(U^0_+ + U^0_-) = KU^0_+ + K\,U^0_-$$

حيث : -

$K =$ هي ثابت التناسب الذي يجب أن يكون كمية ثابتة لكافة الالكتروليتات .

ويلاحظ أن التوصيل المكافىء كما هو موضح عالية : - عبارة عن مجموع التوصيل الأيوني للأيونات المكونة للالكتروليت .

وكما سبق من قانون كوهال روش تبين أن :

$$\Lambda_\infty = \lambda^0_+ + \lambda^0_-$$

ومن هذه العلاقة والعلاقـات السابقـة يمكن استنتاج أن :

$$\lambda^0_+ = KU^0_+ \;\;،\;\; \lambda^0_- = KU^0_-$$

وقد وجد بالتجربة أن الثابت κ يساوي عددياً الفاراداي .

*** النشاطية الأيونية : Ionic Activity**

والآن يجب التمييز بين ما يسمى بالتركيز والنشاطية للمحاليل الالكتروليتية فبينما نجد الأولى تحدد عدد الجزيئات أو الأيونات الموجودة في المحلول فإن الأخيرة تحدد عدد الأيـونات النشـطة في العمليات الكهروكيميائية ، ويقصد بالنشطة في العمليات الكهروكيميائية هي تلك الأيونات المتحررة من نفوذ الجذب المتبادل ، وبعبارة أخرى بينما نجد أن

التركيز يأخذ في الاعتبار كافة الأيونات الموجودة بالمحلول بغض النظر عما إذا كانت نشطة أم غير نشطة في العملية الكهروكيميائية فإننا نجد أن النشاطية تأخذ في الاعتبار الأيونات النشطة فقط ويتبع ذلك أن هناك فرق بين النشاطية والتركيز وهذا الفرق يزداد في المقدار كلما كان الالكتروليت عديد التكافؤ عما إذا كان أحادي التكافؤ ، كما أن هذا الفرق يزداد كلما زاد التركيز الكلي لأنه في هذه الحالة تزداد فرص تكون الأجواء الأيونية كما يشتد أثر الجذب الالكتروستاتيكي المتبادل بين الأيونات. والآن إذا رمزنا للتركيز الكلي بالرمز (C) وللنشاطية بالرمز (a) فإننا يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$a = fC$$

حيث (f) هو معامل النشاطية ، ويلاحظ أنه كلما قل التركيز كلما اضمحل تأثير الجذب المتبادل وبالتالي أصبحت غالبية الأيونات نشطة في العمليات الكهروكيميائية ويتبع ذلك أن تقرب قيمة النشاطية (a) من التركيز الكلي (C) ويلاحظ أيضاً أنه في هذه الحالة تقترب قيمة (f) من الواحد الصحيح وتصل إلى هذه القيمة عندما يقارب التركيز الكلي الصفر . ومن المفيد علمياً معرفة الطريقة التي يتغير بها معامل النشاطية مع التركيز حتى يمكن تلافي الأخطاء التي قد تنجم من استخدام التركيز الكلي محل النشاطية ، أو النشاطية محل التركيز الكلي . وعلى العموم فإن معامل النشاطية يقل مع زيادة التركيز إلى نهاية صغرى له ثم يأخذ بعد ذلك في الارتفاع غالباً إلى قيمة أعلى من الواحد الصحيح ويعزى الانخفاض الابتدائي في قيمة معامل النشاطية مع زيادة التركيز إلى زيادة تأثير الجذب المتبادل بين الأيونات مع زيادة التركيز في هذا المدى ، ومع مزيد من الزيادة في التركيز فإن ذلك يؤدي إلى تغير في قيمة ثابت العزل الكهربي للوسط في الاتجاه الذي يتسبب في زيادة قيمة معامل النشاطية .

ولقد تمكن Debye- Huckel من الحصول على علاقة كمية تربط بين

معامل النشاطية والتركيز ، إلا أن هذه العلاقة لا تنطبق إلا على المحاليل المنخفضة التركيز وفي الحقيقة تعد معادلة ديباي وهيكل بأنها معادلة محددة بالتراكيز القريبة جداً من الصفر أي لا تتعدى ١ , ٠ ع وتتخذ هذه العلاقة الصورة التالية:

$$\text{Log } f_i = -0.51\, z + z - \sqrt{\mu}$$

حيث + Z ، - Z هي تكافؤات كل من الكاتيونات والأنيونات ، μ هي القوة الأيونية للمحلول وهي تساوي $1/2\, \Sigma\, C_i\, Z_i^2$ ، حيث C_i هو التركيز الأيوني للأيون (i) . ويلاحظ أن المعامل الحسابي في المعادلة السابقة هو دالة في درجة الحرارة ، وثابت العزل الكهربي للمذيب ويزداد بمقدار٢ , ٠ لكل درجة مئوية وللإلكتروليتات أحادي التكافؤ عند درجة ٢٥°م (مثل : $NaCl$, $AgNO_3$) فإن المعادلة أعلاه يمكن تبسيطها كما يلي : -

$$\text{Log } f_i = -0.51 \sqrt{C}$$

تعاريف كهروكيمائية ذات أهمية لتفهم العمليات التآكلية

منشأ الجهد القطبي :

من المعروف أنه عند غمر ساق فلزية في محلول اليكتروليتي فإن هذه الساق الفلزية تكتسب جهداً كهربياً . فمن أين نشأ هذا الجهد الكهربي؟ وللإجابة على هذا السؤال توجد هناك العديد من النظريات التي وضعت لتفسير منشأ هذا الجهد القطبي إلا أن أسهل هذه النظريات هي نظرية نرنست (Nernest) ويكفي هذا التفسير وفقاً وهذه النظرية لتقديم الأسس الكهروكيمائية للتعرف على ميكانيكية التآكل الكهروكيمائي .

وتتلخص هذه النظرية في أنه عند غمر الساق الفلزية في محلول اليكتروليتي نجد أن بعض ذرات الفلز المتواجدة على سطحه الموجود في حالة تلامس مع المحلول الاليكتروليتي تميل للذوبان في المحلول الأليكتروليتي . وهي بطبيعة الحال لا تستطيع الذوبان وهي على صورة ذرات فلزية متعادلة لذا فهي تتحول إلى أيونات موجبة التكهرب ـ تاركة اليكتروناتها ، والتي كانت تكسب الذرة الفلزية حالة التعادل من وجهة النظر الكهربية ـ على سطح الفلز وكنتيجة لذلك ينشأ فرق في الجهد عبر السطح الفاصل بين الفلز والمحلول . ويمكن ارجاع ميل الذرات الفلزية للذوبان في المحلول الاليكتروليتي على

صورة أيونات إلى ارتفاع المحتوى الطاقي للذرة الفلزية على الأيون الفلزي وسعيها للوصول إلى مرحلة الاستقرار أي المرحلة التي تملك فيها أدنى مستوى طاقي ممكن وفقاً للقانـون الثاني للديناميكا الحرارية والذي يؤكد على أن كافة التغيرات التلقائية تسري في الاتجاه الذي يؤدي إلى تناقص المحتوى الطاقي للمجموعة التي تمر بهذا التغير. ويمكن تمثيل عملية ذوبان الذرات الفلزية عند السطح الفاصل بين الفلز والاليكترونيت بالمعادلة التالية :

$$M \rightarrow M^{+z} + ze \quad \text{.........} \quad (1)$$

حيث :

M = هي ذرة الفلز المتعادلة وقبل عملية الذوبان .

M^{+z} = الأيون الفلزي بعد الذوبان يحمل عدد مقداره (z) من الشحنات الكهربائية الموجبة .

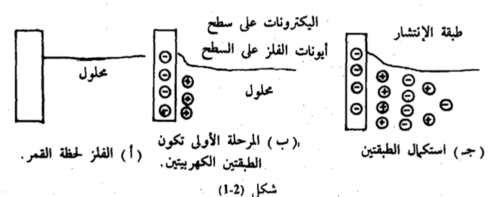
z= تكافؤ الفلز أو عدد الأليكترونات التي يجب أن تفقدها الذرة الفلزية المتعادلة كي تتحول إلى أيون موجب.

e = الأليكترون .

وتمثل المعادلة رقم (١) التفاعل الكهروكيمياوي الحادث عند السطح الفاصل بين الفلز والاليكتروليت . اما الأيون الفلزي موجب التكهرب فإنه يتجه إلى المحلول الأليكتروليتي لأن الأخير له القدرة على مذاوبته وإذابته .

أما الأليكترونات فإنها تستبقى على الساق الفلزية لأنها لا تقدم مقاومة تذكر لحركتها مقارنة بالمحلول الاليكتروليتي . وكنتيجة لعملية الذوبان هذه نجد أن الفلز يكتسب شحنة كهربية سالبة تتجه لتراكم الأليكترونات عليه كما أن المحلول يكتسب شحنة كهربية موجبة نتيجـة دخول أيونات الفلز الموجبة فيه . ومع مضي الوقت وزيادة عدد الذرات الذائبة من الفلز تزداد كثافة الشحنة الكهربية السالبة على الساق الفلزية كما تزداد الشحنة الكهربية الموجبة

الراحلة إلى المحلول ويزداد تبعاً لذلك فرق الجهد بين الساق الفلزية والمحلول الاليكتروليتي كما يزداد التجاذب الاليكتروستاتيكي بين الأيونات الفلزية موجبة التكهرب والسطح الفلزي سالب التكهرب لذا نجد أنها تتراكم عند السطح لتشكل طبقة من الأيونات الموجبة مقابلة للسطح الفلزي السالب . هذه الطبقة من الأيونات الموجبة تتنافر مع الأيونات الموجبة التي تتواجد أصلاً في المحلول الاليكتروليتي فتدفعها بعيداً ولكنها تتجاذب مع الأيونات السالبة الموجودة أصلاً في المحلول فتقربها منها لتكون مقابلاً لها طبقة من الأيونات السالبة . وبهذه الطريقة يحدث استكمال لما يسمى بالطبقتين الكهربيتين . ومع مزيد من الذوبان للذرات الفلزية يزداد التراكم للأيونات عند السطح الفاصل ويحدث انحدار في التركيز للأيونات بين السطح الفلزي وبين صلب المحلول الأليكتروليتي مما يحرك قوى الانتشار والتي يعوقها التجاذب الأليكتروستاتيكي والذي يحد من أثره تكون الطبقتين الكهربيتين كما هو مبين في شكل (١) إذ أن تكون طبقة من الأيونات السالبة خلف طبقة الأيونات الفلزية الموجبة يحررها جزئياً من الترابط الاليكتروستاتيكي مع السطح الفلزي وبالتالي يمكنها من الانتشار بعيداً عنه . وكلما انتشرت هذه الأيونات الموجبة بعيداً عن السطح الفاصل كلما تهيأت الفرصة لتأين مزيد من ذرات الفلز وزاد تراكم الشحنات الكهربية السالبة عليه وزاد تبعاً لذلك فرق الجهد بين الساق الفلزية والمحلول الأليكتروليتي . ومن ثم يتضح أن مقدار الفرق في الجهد هذا سوف يتوقف على خواص المحلول وهذا ما سوف نتناوله



(جـ) استكمال الطبقتين ، (ب) المرحلة الأولى تكون الطبقتين الكهربيتين . (أ) الفلز لحظة القمر .

شكل (1-2)

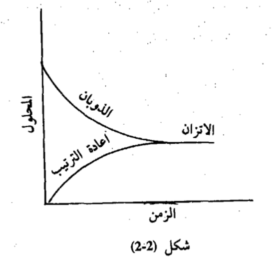
بالتفصيل عن دراسة العوامل التي تؤثر في قيمة الجهد القطبي .

ويجب أن يكون مفهوماً أن عملية الذوبان والتأين هذه لن تستمر إلى ما لا نهاية لأن ذلك يعني أن الجهد لهذا القطب سوف يستمر أيضاً في التزايد إلى ما لا نهاية . ويمكن التحقق من ذلك على النحو التالي :

في بداية عملية التأين والذوبان تكون الشحنة المحصلة للساق الفلزية متعادلة من وجهة النظر الكهربية ويكون استخلاص أيون موجب منها عملية سهلة إلى حد ما ولكن مع مضي الوقت وذوبان الذرات الفلزية فإن الساق الفلزية تكتسب شحنة كهربية سالبة ويكون استخلاص أيون موجب منها عملية أكثر صعوبة الآن عن لحظة البداية . ومما تقدم يتضح أن عملية التأين أو الذوبان وعلى الرغم من أنها عملية تلقائية إلا أنها تحدث بسرع متناقصة مع مضي الزمن . وسوف تستمر عملية التأين بسرع متدرجة التناقص مع تزايد كثافة الشحنة الكهربائية السالبة على الساق الفلزية حتى تأتي لحظة يصبح كثافة هذه الشحنة الكهربائية السالبة من الكبر بحيث يمكنها أن تجذب من جديد بعض أيونات الفلز المتراكمة بالقرب من السطح الفاصل وتعيد ترسيبها ويمكن تمثيل ذلك بالتفاعل الكهروكيميائي التالي :



$$M^{+Z} + ze \rightarrow M \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$



شكل (2-2)

ومنذ هذه اللحظة تصبح للعملية الكهروكيميائية الحادثة عند الساق الفلزية (القطب) اتجاهين .

الاتجاه رقم (1) والذي تمثله المعادلة رقم (1) وهو اتجاه الذوبان أو التآكل أو الأكسدة (التحرر من الاليكترونات هو عملية أكسدة) والاتجاه رقم (2) والذي تمثله المعادلة رقم (2) وهو اتجاه اعادة الترسيب أو الاختزال . ويجب أن يكون واضحاً أن سرعة التفاعل رقم (2) تساوي صفراً في لحظة الغمر للساق الفلزية في المحلول الاليكتروليتي ، لكن هذه السرعة تزداد تدريجياً مع الزمن نتيجة لزيادة كثافة الشحنات الكهربية السالبة المتراكمة على الساق الفلزية . ويمكن تمثيل تغير معدل الذوبان الأكسدة ومعدل إعادة الترسيب الاختـزال مع الزمن بالشكل رقم (2 ـ 2) ويتضح من الرسم أنه سوف تأتي لحظة يصبح فيها معدل الذوبان مساوياً تماماً لمعدل إعادة الترسيب ويقال في هذه الحالة أن القطب قد وصل إلى مرحلة الإتزان وعند مرحلة الإتزان هذه يحدث ما يلي :

1 ـ يبقى مقدار الفرق في الجهد بين الساق الفلزية والمحلول الالكتروليتي مقداراً ثابتاً ويسمى بجهد التوازن ويكون دالة في طبيعة الفلز ونوع الإلكتروليت المستخدم إضافة إلى تركيزه ودرجة حرارته .

2 ـ يكون عدد الأيونات الذائبة من الساق الفلزية مساوية تماماً لعدد الأيونات المعاد ترسيبها على الساق الفلزية وبحيث يبقى وزن الساق ثابتاً (أي لا يحدث له تآكل ولا زيادة في الوزن) ولا توجد هناك أي شحنة إضافية محصلة تسحب من القطب أو تضاف إليه وذلك على الرغم من تبادل الاتجاه في سريان الأيونات أي منه وإليه . ولما كانت الأيونات هي جسيمات مشحونة لذا فإن هذا التيار المتبادل من الأيونات يؤخذ على أنه سريان لتيار كهربي متبادل ولذلك يشاع تسميته بالتيار المتبادل The Exchange Current أما كمية التيار المتبادل عبر وحدة المساحات من سطح القطب خلال وحدة الزمن فإنه يشار إليها بكثافة التيار المتبادل The Exchange Current

Density ويرمز له بالرمز (i_0). وتتوقف قيمة الجهد القطب المتزن The Equilibrium Electrode Potential (e) على عدة عوامل منها ما يتعلق بالفلز ومنها ما يتعلق بالمحلول الالكتروليتي:

(أ) العوامل التي تؤثر في قيمة الجهد القطبي وتتعلق بطبيعة الفلز :

١ ـ الحجم الذري : The Atomic Volum :

ويقصد بالحجم الذري سعة مدار التكافؤ ومن الملاحظ أنه كلما زاد قطر الذرة تناقص التجاذب بين النواة وإلكترونات التكافؤ مما يجعل الذرة الفلزية اكثر استعداداً للتأين عن طريق فقد هذه الأليكترونات .

٢ ـ التكافؤ Valancy :

يقصد بالتكافؤ في مجال الكيمياء الكهربية هو عدد الألكترونات التي يتحتم على الذرة الفلزية أن تفقدها قبل أن تتحول إلى أيون ولما كان من المعروف أن عملية الفقد لهذه الالكترونات للذرات ذات التكافؤات المرتفعة لا يتم على مرحلة واحدة ولكنه يحدث على مراحل فإن الذرات ذات التكافؤات الأدنى تكون أكثر ميلاً للتحول إلى الصورة الأيونية من تلك الذرات التي تملك التكافؤات العليا .

٣ ـ التاريخ الميتالورجي السابق للفلز :

ويقصد بالتاريخ الميتالورجي السابق للفلز هو نوعية المعالجات الحرارية والميكانيكية التي قد يكون الفلز تعرض لها قبل استخدامه كقطب يراد قياس جهده . لأن هناك من هذه المعاملات ما يحرر التركيب البنائي والبللوري للفلز من المخزون من الإجهادات الميكانيكية كعمليات التخمير Annealing والتلطيف Tempering ، وهناك من هذه المعالجات ما يزيد المخزون من الإجهادات داخل التركيب البنائي الشبكي للفلز مثل عمليات التقسية Quenching . ويؤثر المحتوى من الإجهادات على المحتوى الطاقي داخل

التركيب البنائي للفلز وهذا بدوره يؤثر على ميل الفلز لعملية التأين . وعلى ضوء ما تقدم سوف نجد أن النماذج من الفولاذ مثلاً المقساة يكون لديها ميل أكبر للتأين عن تلك النماذج الملطفة .

على أنه وداخل التركيب البنائي للنموذج الفلزي الواحد تتواجد تراكيب بنائية متميزة هي : الحبيبات Grains حيث تتراص فيها الذرات الفلزية وفقاً لتركيب بنائي محدد وتتوزع هذه الذرات داخل هذا البناء وفقاً لتناسق هندسي يتفق ونوع النظام البللوري لهذا الفلز وبحيث تكون الذرات داخل الحبيبات متخذة لوضع التوازن والذي تملك أدنى مستوى طاقي ممكن ولذلك فهي تكون أكثر ثباتاً وأقل ميلاً للذوبان . ومن ناحية أخرى تتواجد حدود الحبيبات (Grain Boundries) وفي حدود الحبيبات هذه لا تتقيد الذرات بتحقيق تركيب بنائي معين لأن هذه الحدود تتواجد بصفة بينية بين الحبيبات ولذلك نجد أن ذراتها تتخذ مواضع وسيطة بين الحبيبات لكن هذه المواضع لا تحقق لها التوازن ولذلك فإن محتواها الطاقي يكون مرتفع ويكون استعدادها للتأين أكبر ، وتأسيساً على ما تقدم فإن التركيب البنائي الفلزي الذي يتميز بحبيبات صغيرة الحجم (وحدود حبيبات بالتالي كبيرة) يكون أكثر استعداداً للتأين .

٤ ـ درجة خشونة السطح Surface Roughness :

كلما زادت درجة خشونة السطح زاد عدم الانتظام عليه وتهيأت الفرصة لتكون النتوءات والبروزات والتشعبات والتفرعات والقمم والقيعان ومن المعروف أن الذرات الموجودة على القمم تكون غير متساوية التجاذب في كافة الاتجاهات وبالتالي فهي تكون غير متوازنة وتكون على استعداد أكبر للذوبان والتأين .

(ب) العوامل التي تؤثر في قيمة الجهد القطبي وتتعلق بالإلكتروليت :

١ ـ تركيز الإلكتروليت : (بالنسبة لأيونات الفلز المتخذ كقطب :

كلما زاد تركيز الاليكتروليت بالنسبة لأيونات الفلز تناقصت فرصة انتشار الأيونات الناتجة من عملية الذوبان والتأين للقطب بعيداً عنه وتهيأت الفرصة بصفة أكثر لإعادة تجاذب وترسيب هذه الأيونات على سطح القطب مما ينقص من مقدار قيمة الجهد القطبي . وعلى النقيض من ذلك كلما تناقص التركيز في إتجاه انتقال الأيونات أو انتشارها فإن ذلك يهيىء الفرصة لرحيل الأيونات النازلة من القطب إلى المحلول بعيداً عن سطح القطب نظراً لتواجد انحدار في التركيز في هذا الإتجاه بسبب العملية الكهروكيميائية الحادثة عند القطب وهذا الاتجاه يساعد على عملية التأين ويحد من فرصة إعادة الترسيب .

٢ ـ لزوجة الوسط :

كلما زادت اللزوجة الخاصة بالوسط كلما زادت مقاومة الوسط لحركة الأيونات مما يعيق حركة الأيونات المتكونة من القطب بعيداً عنه وخصوصاً وأن اللزوجة الموضعية Local Viscosity داخل طبقة الإنتشار Diffusion Layer (وهي الطبقة الساكنة نتيجة لخشونة السطح والمبللة له والمرتبطة به) تكون كبيرة وهذا يهيىء الفرصة لإعادة التجاذب من جديد مع سطح الفلز وإعادة ترسيب هذه الأيونات مما يقلل من قيمة الجهد القطبي .

٣ ـ ثابت العزل الكهربي للمحلول الإلكتروليتي Dielectric Constant :

يمكن الوصول إلى تعريف محدد لثابت العزل الكهربي ومعرفة دوره في تحديد قيمة الجهد القطبي باستخدام قانون كولوم والذي ينص على : أن قوة التجاذب بين أي شحنتين كهربيتين مختلفتين وقوة التنافر بين أي شحنتين كهربيتين من نوع واحد يتناسب تناسباً طردياً مع حاصل ضرب الشحنتين

وعكسياً مع مربع المسافة بينهما ويمكن التعبير عن هذا القانون رياضياً على النحو التالي :

$$F = \frac{q_1 q_3}{Dr^2} \quad \text{...} \quad (3)$$

حيث :

F = هي قيمة قوى التجاذب أو التنافر بين الشحنات الكهربية المختلفة أو المتماثلة .

q_1 = مقدار الشحنة الكهربية الأولى .

q_2 = مقدار الشحنة الكهربية الثانية .

r = المسافة بين مركزي الشحنتين .

D = ثابت العزل الكهربي .

ويتضح من المعادلة رقم (3) أنه كلما زادت قيمة ثابت العزل الكهربي كلما تناقصت قوى التجاذب المتبادل بين الشحنات المختلفة وسوف يكون مردود ذلك هو تعطيل عملية إعادة التجاذب والترسيب وزيادة قيمة الجهد القطبي .

٤ - درجة الحرارة :

تؤثر درجة الحرارة في عدة إتجاهات فزيادة درجة الحرارة يؤدي إلى تناقص في لزوجة الوسط وزيادة في الانتشارية وزيادة في طاقة حركة أو تذبذب الذرات داخل التركيب البنائي للفلز على أن النتيجة المحصلة لمقدار تأثير درجة الحرارة على قيمة الجهد القطبي يتوقف على أي العناصر السابقة هو العامل المسيطر .

ويمكن التعبير عن الجهد القطبي لأي فلز مغمور في اليكتروليت يحتوي على أحد أملاحه بمعادلة ترنست التالية :

$$e = e^0 - \frac{RT}{ZF} \ \ell n \ \frac{a_{M^{+2}}}{a_M} \quad \text{....................................} \quad (4)$$

حيث :

e = هي الجهد القطبي عند الوصول إلى مرحلة التوازن للقطب .

e^0 = هي الجهد القطبي القياسي للقطب أي عندما تكون نشاطية أيونات الفلز في المحلول الأليكتروليتي تساوي وحدة واحدة من وحدات النشاطية .

R = الثابت العام للغازات .

Z = تكافؤ الفلز أو عدد الأليكترونات التي تنتقل أثناء عملية التأين لكل ذَرة من ذرات الفلز .

F = الفراداي وهو كمية من الكهربية تساوي 96500 كولوم .

T = درجة الحرارة المطلقة .

$a_M{}^{+2}$ = نشاطية أيونات الفلز .

a_M = نشاطية الفلز نفسه . وعندما يكون الفلز نقياً وصلباً فلقد اتفق على أن نشاطيته وهو على هذه الصورة تساوي الواحد الصحيح ، وعلى هذا الأساس يمكن كتابة معادلة نرنست السابق على النحو التالي :

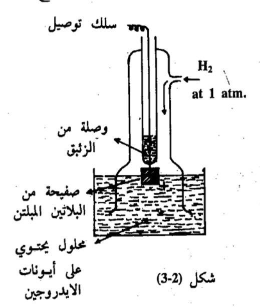
$$e = e^0 - \frac{RT}{ZF} ln\, a_M{}^{+Z} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

ويتضح من المعادلة رقم (5) أن قيمة الجهد القطبي تزداد كلما تناقص تركيز أيونات الفلز في المحلول الاليكتروليتي المحيط بالقطب ويقل كلما زاد التركيز . ويجب أن يكون معلوماً أنه ليس من الممكن قياس الجهد القطبي لقطب وحيد بمفرده، وذلك لعدم وجود مستوى يتواجد عنده قيمة الجهد القطبي مساوية بالصفر، وبحيث يمكن اتخاذه كبداية لقياس الجهود القطبية . ولذلك تقاس الجهود القطبية بإسناد القطب المراد قياس جهده إلى قطب آخر مرجعي Reference Electrode ولقد اتفق على اتخاذ قطب الهيدروجين القياسي أساساً وبداية لقياس الجهود القطبية وكما سيلي توضيح ذلك فيما يلي :

قياس الجهد القطبي منسوباً إلى قطب الهيدروجين القياسي :

قطب الهيدروجين القياسي :

يتكون قطب الهيدروجين أساساً وكما هو مبين بالشكل رقم (3-2 . . .) من غلاف زجاجي يتواجد به شريحة من البلاتين المبلتن (أي المرسب عليه طبقة من البلاتين المجزء تجزيئاً دقيقاً) يدفع عليها تيار من غاز



شكل (3-2)

الهيدروجين النقي على صورة فقاعات داخل محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين ويراعى أن تغمر الشريحة البلاتينية بحيث تكون نصف مساحتها مغمورة في المحلول الاليكتروليتي بينما يكون النصف الآخر معرضاً لفعل الغاز . ولضمان تحقيق التوصيل الكهربي توصل شريحة البلاتين بسلك بلاتيني للتوصيل . ونتيجة لحدوث التوازن الكهروكيماوي التالي :

$H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2e$ .... (6)

يتولد جهد على هذا القطب ويتوقف قيمة هذا الجهد على وضع الإتزان للتفاعل الكهروكيماوي الممثل بالمعادلة رقم (6). ويمكن تحديد قيمة الجهد المتولد على القطب من معادلة نرنست كما يلي:-

$$e = e^0 - \frac{RT}{2F}\,\ell n\,\frac{a^2_{H^+}}{P_{H_2}}$$

حيث : ـ

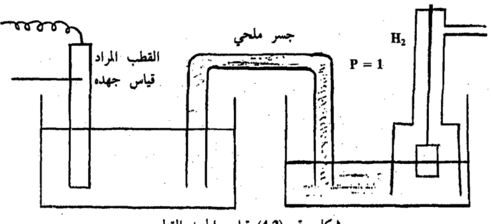
e = الجهد القطبي لقطب الهيدروجين عند الوصول إلى مرحلة التوازن .

e^0 = الجهد القطبي القياسي للهيدروجين . وهو جهد قطب الهيدروجين عندما يكون ضغط الغاز المدفوع إلى القطب يساوي واحد جو وعندما تكون نشاطية أيونات الهيدروجين في المحلول الاليكتروليتي تساوي الواحد الصحيح. ولقد اتفق على اتخاذ قيمة الجهد القطبي القياسي للهيدروجين مساوياً للصفر واعتباره بداية لقياس الجهود القطبية .

a_{H+} = نشاطية أيونات الهيدروجين في المحلول الاليكتروليتي .

P_{H2} = ضغط غاز الهيدروجين المدفع إلى القطب .

أما الخلية المستخدمة لقياس الجهد القطبي لأي قطب مسنداً إلى قطب الهيدروجين القياسي فإنها تتخذ الصورة الموضحة بالشكل رقم (4-2)



شكل رقم (4-2) قياس الجهد القطبي

ويلاحظ أن قطب الهيدروجين ليس قطباً سهل الاستعمال للأعمال اليومية المتكررة لأنه يكون عرضة للكسر (لأنه كلية من الزجاج) . إضافة إلى ذلك فإنه يحتاج تياراً من غاز الهيدروجين النقي . كذلك فإن شريحة البلاتين كثيراً ما يحدث لها عملية تسمم بواسطة آثار من الزرنيخ أو الزئبق مما

يقلل من نشاطيتها ولذلك نجد أنها تحتاج باستمرار إلى تغيير ، كذلك فإن غاز الهيدروجين غاز قابل للاشتعال . ولذلك قل استخدام قطب الهيدروجين الآن وتم الإستعاضة عنه بأقطاب مرجعية أخرى مثل قطب الكالوميل وهو أسهل منه من حيث التحضير والإستخدام ويستخدم الآن بكثرة بعد أن تم تحديد جهده مسنداً إلى قطب الهيدروجين.

مساوىء القطب الأيدروجيني :

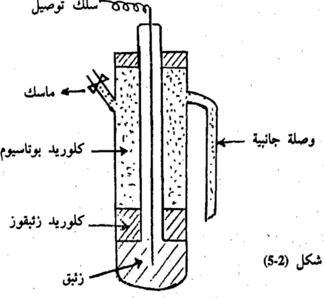
1 ـ صعب التجهيز ، إذ يحتاج إلى أيدروجين نقي ١٠٠٪ وعند ضغط واحد جو تماماً .

2 ـ لا يمكن استخدامه في المحاليل الموكسدة مثل البرمنجانات وأملاح الحديديك.

٣ ـ الآثار البسيطة من الزئبق والكبريت والزرنيخ تتسبب في تسمم القطب .

قطب الكالوميل : Calomel Electrode :

وهو يتكون من الزئبق في تلامس مع كلوريد الزئبقوز ويغطى بعد ذلك بمحلول كلوريد البوتاسيوم ويوجد ثلاثة أنواع من هذا القطب وكما هو مبين بالشكل :



شكل (5-2)

(أ) الكالوميل المشبع : Saturated Calomel Electrode :

وهو ذلك القطب الذي يكون فيه محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم على صورة محلول مشبع .

(ب) الكالوميل العياري : Normal Calomel Electrod :

وهو ذلك القطب الذي يكون تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم 1 عياري .

(جـ) الكالوميل العشر عياري : Deci Normal Calomel Electrode :

ويكون تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم به 0.1 عياري .

ولقد تم قياس جهد الأكسدة لهذه الأقطاب الثلاثة بالنسبة لقطب الأيدروجين وتم الحصول على النتائج التالية عند درجة 25° م .

1 ـ جهد الكالوميل العشر عياري مسنداً إلى قطب الهيدروجين القياسي = ـ0.334 فولت .

2 ـ جهد الكالوميل العياري مسنداً إلى قطب الهيدروجين القياسي = ـ0.28 فولت .

3 ـ جهد الكالوميل المشبع مسنداً إلى قطب الهيدروجين القياسي = ـ0.242 ڤولت .

السلسلة الكهروكيميائية The Electro- Chemical Series : ـ

السلسلة الكهروكيميائية هي ترتيب تترتب فيه العناصر حسب الجهد القياسي للاختزال . فنجد أنه يتربع على قمتها الليثيوم والبوتاسيوم بينما يتواجد عند نهايتها الفضة والذهب والسلسلة الكهروكيميائية موضحة بالجدول رقم (٢ ـ 1 . .) .

جدول رقم (٢ ـ 1 . .) جهود الأكسدة . . الاختزال

السلسلة الكهروكيميائية

التفاعل القطبي	الجهد القطبي بالفولت
$Li^{+} + e \rightarrow Li$	-3.025
$K^{+} + e \rightarrow K$	-2.925
$Na^{+} + e \rightarrow Na$	-2.714
$Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn$	-0.763
$Cr^{+++} + 3e \rightarrow Cr$	-0.744
$Fe^{++} + 2e \rightarrow Fe$	-0.44
$Ni^{++} + 2e \rightarrow Ni$	-0.25
$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$	0.0
$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$	$+0.337$
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^{-}$	$+0.401$
$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$	$+0.771$
$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$	$+0.799$
$O_2 + 4H^{+} + 4e \rightarrow 2H_2O$	$+1.228$
$Au^{+++} + 3e \rightarrow Au$	$+1.498$

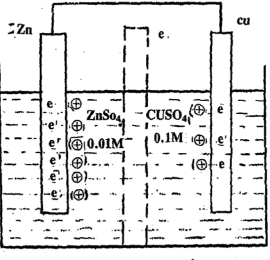
القوة الدافعة الكهربية

Electro- motive Force

الخلية الكهربية :

الخلية الكهربية أو الخلية الجلفانية Galvanic Cell هي ترتيب يتم فيه تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية . وهو عكس ما يحدث في خلايا التحليل الكهربي. وتتكون الخلية الكهربية في أبسط صورها من قطبين مختلفين من حيث النشاط الكهروكيماوي، أحدهما يعمل كأنود بينها يعمل الآخر ككاثود . ويكون الأنود أكثر نشاطاً من وجهة النظر الكهروكيماوية ومن ثم يكون أكثر ميلاً للتأين ويثري المحلول بعدد أكبر من الأيونات الموجبة التكهرب أكثر من تلك التي يقدمها الكاثود . كما تتراكم عليه كثافة اليكترونية عالية عن تلك المتراكمة على الكاثود ومن ثم يكون الفرق في الجهد

بين الأنود والمحلول الاليكتروليتي أعلى من الفرق في الجهد بين الكاثود والمحلول الاليكتروليتي فإذا ما وصل الأنود بالكاثود فإن هناك تيــاراً من الاليكترونات يسري بين الأنود والكاثود وكما هو مبين بالشكل رقم (٢ ـ 6..) .



شكل رقم (6-2) خلية كهربية

وهو يمثل خلية دانيال الكهربية وهي تتكون من قطب من الخارصين مغمور في محلول كبريتات الخارصين وقطب من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس ويفصل المحلولين عن بعضهما البعض حاجز مسامي . حيث يمثل قطب الخارصين الأنـود ويزود الوسط بعدد أكبر من الأيونات ويتراكم عليه عدد أكبر من الأليكترونات، وينشأ فرق في الجهد بينه وبين الاليكتروليت أكبر من نظيرة في حالة النحاس وعند توصيل القطبين معاً فإنه وكنتيجة لوجود اختلاف في الكثافة الاليكترونية على كل من قطبي الخارصين والنحاس فإن تياراً من الاليكترونات يسري من قطب الخارصين إلى قطب النحاس ونتيجة لذلك فإن كلا الاتزانين لكل من القطبين يختل ، فذلك الاتزان الذي كان متواجداً عند قطب الخارصين قبل توصيله بقطب النحاس قد اختل وذلك نتيجة انتقال الاليكترونات منه، مما يؤدي إلى تناقص الكثافة الاليكترونية عليه ويدفع مزيد من الفلز إلى التأين . ومن ناحية أخرى

فإن وصول الاليكترونات إلى قطب النحاس سوف نزيد من الكثافة الاليكترونية عليه مما يعجل من سرعة تفاعل الترسيب . ومما تقدم يتضح أنه وكنتيجة للتوصيل الكهربي بين الأنود والكاثود فإن الإتزان عند الأنود قد اتجه الآن ناحية الذوبان ، كما أن الإتزان عند الكاثود قد اتجه ناحية الترسيب . أو بمعنى آخر فإنه عند توصيل فلزين مختلفين من حيث النشاط الكهروكيمياوي متواجدين في وسط اليكتروليتي مع بعضهما البعض فإن هناك تياراً من الاليكترونات يسري من الفلز الأكثر نشاطاً إلى الفلز الأقل نشاطاً كما أن الفلز الأكثر نشاطاً يتآكل ويذوب بينما يكون التفاعل المحصل عند الكاثود ترسيب أو اختزال ومن ثم تكون الاتصال بين الفلزات المختلفة في الأعمال الهندسية ذات خطر كبير لأن ذلك يتسبب في تكون خلية تآكل جلفانية تنتهي بتآكل الفلز الأكثر نشاطاً وعادة يشار إلى هذا النوع من الخلايا الكهربية بالخلايا الجلفانية تكريماً للعلامة الايطالي ليوني جلفاني ـ مكتشف الكهرباء وذلك أثناء تشريحة لجسم ضفدعة باستخدام مشرطين من فلزين مختلفين إذ أنه لاحظ حدوث ارتعاش لساق الضفدعة نتيجة سريان تيار كهربي في أعصاب الساق ناشىء عن الخلية الكهربية المتكونة من المشرطين المختلفين مع السائل المرطب لجسم الضفدعة والذي يحتوي على الاليكتروليتات .

ملاحظات عامة بخصوص الخلايا الجلفانية أو الخلايا الكهربية :

1 ـ للتسهيل دائماً يرسم الأنود في الناحية اليسرى بينما يرسم الكاثود في الناحية اليمنى .

2 ـ يحدث عند الأنود عملية ذوبان ـ عملية أكسدة ـ أي تحرر من اليكترونات بينما يحدث عند الكاثود عملية ترسيب ـ عملية اختزال ـ أي اتحاد مع الاليكترونات .

3 ـ تكون الكثافة الاليكترونية على الأنود أعلى من الكثافة على الكاثود ويعني ذلك أن الشحنة المحصلة للأنود تكون أكثر سالبية وعلى الرغم من

ذلك يسمى بالأنود وذلك لأنه المصدّر للأيونات موجبة التكهرب إلى المحلول الاليكتروليتي . بينما يسمى الكاثود بهذا الاسم وذلك على الرغم من أن الشحنة المحصلة له اكثر إيجابية لأنه يستهلك الأيونات موجبة التكهرب من المحلول .

4 - يسري تيار الاليكترونات من الأنود إلى الكاثود ويؤخذ اصطلاحاً أن التيار الكهربي الموجب يسري في الاتجاه المعاكس ، أي من الكاثود إلى الأنود

- يمكن تمثيل الخلايا الكهربية رمزياً وذلك عن طريق كتابة الرمز الدال على الفلز المتخذ كأنود ثم رسم خط أفقي يمثل السطح الفاصل بين الفلز والاليكتروليت ثم كتابة رمز الاليكتروليت المتواجد بجوار الأنود وبجواره تركيزه ثم رسم خطين رأسيين يمثلان السطحين الفاصلين للسطح المسامي ثم كتابة رمز الاليكتروليت المتواجد بجوار الكاثود وبجواره تركيز ثم رسم خط أفقي يمثل السطح الفاصل بين الاليكتروليت والكاثود ثم كتابة رمز الكاثود . وبالنسبة لخلية دانيال التي سبق الإشارة إليها يمكن كتابتها رمزياً على النحو التالي :

$$Zn \mid ZnSO_4\,(0.1M)\ 11\ CuSO_4(0.01M) \mid Cu$$

6 - يكون التفاعل عند الأنود تفاعل أكسدة كما يلي :

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e \quad \ldots\ldots (7)$$

7 - يكون التفاعل عند الكاثود تفاعل اختزال :

$$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu \quad \ldots\ldots (8)$$

٨ - يكون التفاعل الكلي أو الإجمالي الحادث في الخلية وكنتيجة لمرور التيار الكهربي هو مجموع التفاعلين المذكورين بالمعادلتين رقم 7 ورقم 8 .

$$\therefore Zn + Cu^{++} \rightarrow Cu + Zn^{++} \quad \ldots\ldots (9)$$

ويوضح التفاعل الأخير أن النتيجة المحصلة للتفاعل الحادث بالخلية هو ذوبان الزنك وترسب النحاس .

9 - يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية للخلية السابقة باستخدام معادلة نرنست كما يلي :

$$E_{cell} = e_a + e_c \quad \text{.........} \quad (10)$$

وتوضح المعادلة رقم (10) أن جهد الخلية (E_{cell}) يساوي حاصل جمع جهد الأنود (e_a)مضافاً إلى جهد الكاثود (e_c) وذلك على اعتبار أن جهد الأنود جهد اكسدة وأن جهد الكاثود جهد اختزال . وعلى ضوء ما تقدم يكون جهد الأنود عند ٢٥°م .

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$$

$$e_a = e^0_{Zn|Zn++} - \frac{RT}{ZF} \ \ell n \ \frac{a_{zn^{++}}}{a_{Zn}}$$

$$e_a = 0.763 - \frac{80314 \times (273 + 25)}{2 \times 96500} \ In \ 0.01$$

$$= 0.8314 \ Volts$$

بينما يكون جهد الكاثود عند ٢٥°م .

$$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$$

$$e_c = e^0_{Cu^{++}/Cu} - \frac{RT}{ZF} \ In \ \frac{a_{Cu}}{a_{Cu++}}$$

$$= 0.337 - \frac{8.314}{2 \times 96500} \ In \ \frac{1}{0.1}$$

$$= 0.2074 \ Volts$$

$$E_{cell} = 0.8314 + 0.2074 = 1.0388 \ Volts.$$

10 - ليس من الضروري أن تكون الأقطاب للخلايا من فلزات أو عناصر صلبة ، ولكنها أيضاً يمكن أن تكون من الغازات . ولكن إذا كان القطب غازياً فإنه لن يستطيع نقل وإمرار التيار الكهربي ولذلك لا بد من

وجود موصل في هذه الحالة لنقل التيار والجهد المتولد ويستخدم لهذا الفرض البلاتين، وكما هو الحال في قطب الهيدروجين أو الكربون المسامي فهو أيضاً كذلك في البطاريات الجافة.

11 ـ يمكن لأي قطب أن يعمل كأنود أو كاثود وذلك حسب القطب المرافق له في بناء الخلية.

فإذا كان القطب المرافق له أقل ميلاً للتأين فإنه سوف يعمل كأنود وسوف يعمل الآخر ككاثود. والعكس صحيح.

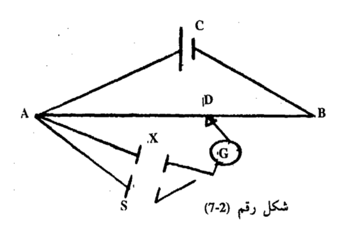
12 ـ لأي قطب يكون جهد الأكسدة ـ أي الجهد المتولد عليه عندما يعمل كأنود مساوياً تماماً لجهد الاختزال ـ أي أن الجهد المتولد عليه عندما يعمل ككاثود، مع اختلاف الإشارة.

قياس القوة الدافعة الكهربية :

الطريقة الشائعة الاستعمال لقياس القوة الدافعة الكهربية هي طريقة بوجندورف الخاصة بالتعادل أو التوازن، وأهم مميزات هذه الطريقة هي أن القوة الدافعة الكهربية تقاس في هذه الحالة، بينما الدائرة مفتوحة ويستخدم لهذا الغرض مقياس الجهد الكهربي كجهاز لقياس القوة الدافعة الكهربية. وهو يتكون من خلية كهربية عاملة (C) وهي عبارة عن بطارية شحن عادية أهم ما فيها أنها تعطي تيار ثابت أي أن قوتها الدافعة الكهربية تكون ثابتة أثناء إجراء القياسات، ويجب أن تكون هذه القوة الدافعة الكهربية أكبر من القوة الدافعة الكهربية لأي خلية يراد قياسها.

توصل أقطاب هذه البطارية بنهايتي سلك طويل متماثل المقطع والمادة وليكن (AB) كما هو موضح بالرسم المبين بالشكل رقم (2 -7).

والخلية المجهولة (X) والمراد دراسة القوة الدافعة الكهربية لها توصل



شكل رقم (7-2)

بالنقطة (A) بحيث تكون الأقطاب في نفس الاتجاه مع البطارية (C) ثم توصل بعد ذلك عبر جلفانوميتر (G) إلى مسمار إنزلاق (D) الذي يمكن أن يتحرك على طول السلك (AB) ويضبط الموضع (D) حتى تتزن الدائرة أي لا يكون هناك أي دلالة على مرور التيار الكهربي في الجلفانوميتر، وعلى ذلك يكون الانحدار في الجهد بين النقطة (A) والنقطة (D) الناشىء من البطارية الأساسية (C) قد تم معادلته بواسطة القوة الدافعة الكهربية للخلية المجهولة (X) أي بواسطة (E_x) وباستخدام مفتاح خاص فإنه يمكن استبدال الخلية (X) بخلية قياسية Standard Cell أي خلية معلومة القوة الدافعة الكهربية لها ولتكن (E_s) ثم يضبط مسمار الإنزلاق حتى نحصل على نقطة تعادل جديدة ولنفرض أنها كانت هذه المرة النقطة (D́) وعلى ذلك فإن فرق الجهد بين النقطة (A) والنقطة (D́) يتساوى مع القوة الدافعة الكهربية للخلية القياسية أي مع (E_s) .

وبما أن السلك (AB) متماثل من حيث المقطع فإنه يمكن كتابة ما يلي :

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{AD}{AD'}$$

$$\therefore\ E_x = E_s . \frac{AD}{AD'}$$

وحيث أن (E_s) ، (AD) ، (AD') كلها كميات معلومة ، إذا يمكن إيجاد القوة الدافعة الكهربية للخلية المجهولة .

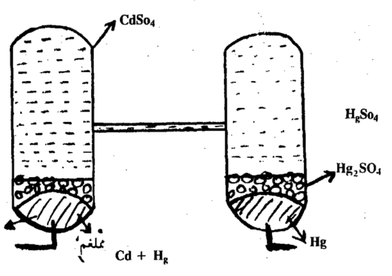
الخلية القياسية : Standard Cell

وهي عبارة عن خلية كهربية ذات قوة دافعة كهربية ثابتة ومعلومة بدقة، ومن أمثلة هذه الخلايا:

(أ) خلية وستون : Weston Cell

وهي خلية غاية في الدقة وتستطيع العمل لفترات طويلة ولها معامل حراري صغير (ويقصد بالمعامل الحراري معدل تغير القوة الدافعة الكهربية للخلية مع درجة الحرارة) ويتكون أحد أقطاب الخلية من مملغم للكادميوم في الزئبق قوته 12.5٪ ، وهو موضوع في محلول مشبع من كبريتات الكادميوم $(3CdSO_4 . 8H_2O)$، بينما يتكون القطب الآخر من الزئبق النقي المغطى بكبريتات الزئبقوز (Hg_2SO_4) الصلبة وعلى ذلك يمكن تمثيل الخلية كما يلي :

12.5% Cd. in Hg / $3CdSO_4 . 8H_2O$ Sat- Sol. Hg_2SO_4/ Hg



شكل رقم (8-2) : خلية وستون

وتأخذ الخلية شكل الحرف (H) كما هو مبين بالشكل رقم (2-8). ومن الرسم يتبين أن الذراع الأيسر من الخلية يحتوي على مملغم الكادميوم مع الزئبق، بينما يحتوي الذراع الأيمن على الزئبق النقي، وبينما يغطي مملغم الزئبق ببلورات من كبريتات الكادميوم يغطي الزئبق النقي في الذراع الأيمن ببلورات من كبريتات الزئبقوز الصلبة، ثم تملأ الخلية بعد ذلك ككل بمحلول مشبع من كبريتات الكادميوم. وفي هذه الخليـة يكون الـزئبق الكاثود، بينما يكون المملغم الأنود وعندما تعطي الخلية تياراً كهربياً تحدث التغييرات التالية:

1 ـ يذوب الكادميوم من المملغم وفقاً للمعادلة التالية :

$$Cd \rightarrow Cd^{++} + 2e$$

2 ـ وفي نفس الوقت يترسب الزئبق على قطب الزئبق النقي وفقاً للمعادلة التالية :

$$2Hg^{+} + 2e \rightarrow 2Hg$$

وبالجمع يمكن كتابة التفاعل النهائي للخلية ككل كما يلي :

$$Cd\ (amalgam) + Hg_2SO_4 = CdSo_4 + 2Hg$$

وبما أن المحلول مشبع بكل من كبريتات الزئبقوز وكبريتات الكادميوم فإن النتيجة النهائية للتحولات السابقة هي إزالة لكمية من كبريتات الزئبقوز من المحلول ويتبع ذلك ذوبان مزيد من الصلب على أن يظل التركيز ثابتاً طالما أن درجة الحرارة ثابتة (لأن الذوبانية تعتمد على درجة الحرارة) وبالمثل عندما تتكون كبريتات الكادميوم وبما أن المحلول مشبع فإنه يتبع ذلك تبلور مزيد من بلورات كبريتات الكادميوم وترسيبها على البلورات الموجودة أصلاً وبالتالي يبقى المحلول ثابت التركيز بالنسبة لكل من كبريتات الكادميوم وكبريتات الزئبقوز وبالتالي تبقى جهود الأقطاب ثابتة وأيضاً القوة الدافعة الكهربية للخلية .

(ب) خلية كلارك : **Clark Cell**

10% Zn. in Hg/ $ZnSO_4.7H_2O$ (Sat. Sol.) Hg_2SO_4/ Hg

وهي تشبه الخلية السابقة إلا أننا نستخدم مملغم الزنك بدلاً من مملغم الكادميوم .

جهد الإذابة والترسيب :

إذا غمر فلز وليكن (M) في محلول يحتوي على أيوناته يتكون قطب قابل للانعكاس يمكن تمثيله بالرمز (M/M^+) ، ولنفرض الآن أن جهد هذا القطب هو (e) ولنتصور أنه تم تطبيق جهد كهربي خارجي أي عن طريق ربطه بمصعد بطارية يعمل على سحب الاليكترونات وبحيث يتصرف هذا القطب بدوره كأنود في خلية تحليل كهربي وهذا التصرف يشجع تفاعل الذوبان نتيجة لتناقص الكثافة الإلكترونية على القطب، ويقلص تفاعل إعادة الترسيب ويعني ذلك أن التفاعل عند القطب في هذه الحالة سوف يكون تفاعل وحيد الاتجاه في إتجاه الذوبان فقط . ومما سبق يمكن استنتاج أنه إذا جعل قطب فلزي مصعداً في خلية تحليل كهربي فإن هذا القطب سوف يبدأ في الذوبان وذلك طالما أن الجهد المطبق يزيد عن جهد القطب القابل للإنعكاس بأي كمية ولو صغيرة صغراً لا نهائياً. وبعبارة أخرى فإن جهد الإذابة الالكتروليتي لأي فلز عندما يجعل مصعداً يساوي جهده القابل للإنعكاس (جهد الأكسدة) في نفس الألكتروليت المأخوذ في الاعتبار.

ويجب أن يراعي أن القيمة الحقيقية للجهد تتوقف أيضاً على التركيز أو النشاطية في المحلول الذي يحتوي الأيونات والموجود به القطب الفلزي . ومن ناحية أخرى لو جعل نفس القطب السابق مهبطاً وذلك عن طريق ربطه بكاثود بطارية تدفع إليه بالاليكترونات فإن هذا بطبيعة الحال سوف يعوق تفاعل الذوبان ويشجع تفاعل الترسيب بحيث يكون التفاعل الحادث عند

القطب هذه المرة ذو إتجاه وحيد وهو اتجاه الترسيب لأيونات الفلز وذلك حسب المعادلة التالية :

$$M^+ + e \rightarrow M$$

ويلاحظ أن هذه المعادلة عكس تلك المعادلة التي تمثل التفاعل عند المصعد ، ولذلك يكون جهد الإذابة عكس الجهد الخاص بالترسب ، وإذا كان الجهد الخاص بالمصعد هو (e) فإن الجهد الخاص بالمهبط يصبح (e −) . ولتوضيح ذلك نأخذ المثال التالي :

احسب جهد الإذابة والترسيب للتفاعل الكهروكيمياوي الممثل بالمعادلة التالية :

$$Zn \mid ZnSO_4 \ (0.1M)$$

الحل :

عندما يتصرف القطب كأنود يحدث عنده تفاعل الأكسدة التالي :

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$$

ويكون جهد الذوبان مساوياً :

$$EZn|Zn^{++} = E^{\circ}Zn|\ Zn^{++} - \frac{RT}{ZF} \ \ell n \ \frac{AZn^{++}}{AZn}$$

وعند ٢٥°م .

$$= 0.763 - \frac{8.314 \times (273 + 25)}{2 \times 96500} \ \ell n \ 0.1$$

$$= 0.7334 \ \text{Volts}$$

بينما يكون التفاعل على النحو التالي عندما يتصرف القطب ككاثود ويحدث عنده تفاعل اختزال وترسيب :

$$Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn$$

ويكون جهد الترسيب مساوياً :

$$EZn|Zn^{++} = E^{o}Zn^{++}|Zn - \frac{RT}{ZF} \ \ln \ \frac{AZn}{AZn^{++}}$$

وعند ٢٥°م :

$$= -0.763 - \frac{8.314 \times (273 + 25)}{2 \times 96500} \ \ell n \ \frac{1}{0.1}$$

$$= -0.7334 \text{ Volts.}$$

ومن هذا المثال يتضح أن جهد الإذابة يساوي تماماً جهد الترسيب إلا أنه يخالفه في الإشارة .

وبذلك يمكن تعريف جهد الترسيب : بأنه ذلك الجهد الواجب تطبيقه على الكاثود الفلز حتى يبدأ الفلز في عملية الترسيب .

ويجب ملاحظة أن : جهد الإذابة وجهد الترسيب لهما قيمتان ثابتتان شريطة أن تحدث العملية لمدة بسيطة وأن تكون شدة التيار المستخدم منخفضة . أما إذا طال زمن مرور التيار فإن جهد المصعد يصبح له قيمة موجبة أعلى حتى يستمر الفلز في الذوبان وكذلك يجب أن يصبح جهد المهبط له قيمة سالبة أدنى ، وذلك بسبب الخطوة الوسيطة البطيئة وهي انتقال الأيونات مما يؤدي إلى استقطاب الأقطاب .

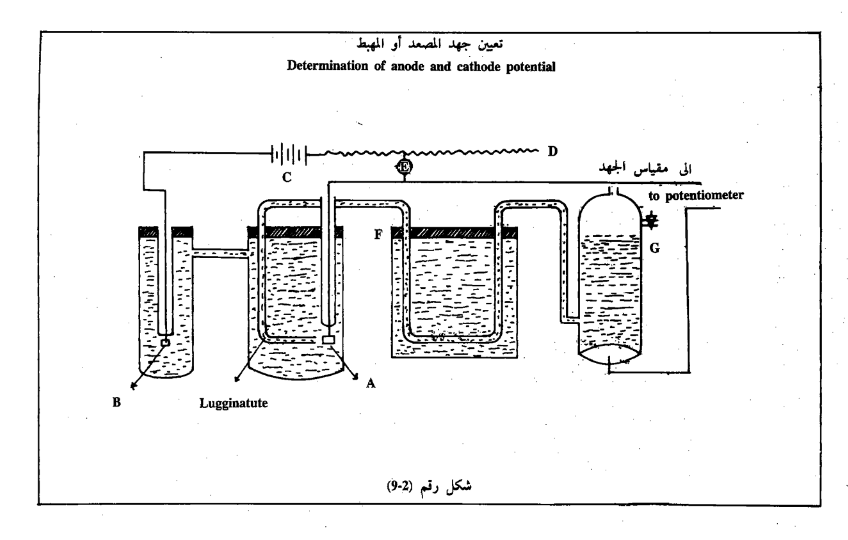
تعيين جهد المصعد أو المهبط

Determination Of Anode And Cathode Potential

يمكن قياس جهد الأقطاب (سواء أكان مصعداً أو مهبطاً) المشتركة في عمليات مختلفة وعند قيم مختلفة من شدة التيار باستخدام الجهاز المبين بالرسم أعلاه .

تعيين جهد المصعد أو المهبط

Determination of anode and cathode potential



شكل رقم (2-9)

وفيه نرى أن القطب (A) وهو القطب المعني بالدراسة (القطب العامل) موضوع في المحلول المراد قياس الجهد به ومتحد مع قطب آخر (B) بحيث يكوّنان معاً خلية تحليل كهربي ، وعادة يتكوّن القطب الآخر (B) من مادة خاملة مثل البلاتين بحيث لا يذوب وبالتالي لا يحدث أي تداخل بين أيونات القطب والمحلول مما قد يؤدي إلى تغير صفات المحلول ثم يوصل كلا من القطب (A) والقطب (B) بمصدر القوة الدافعة الكهربية وليكن (C) ويفضل أن تكون بطارية ذات جهد عال ، ويتم التوصيل عبر مقاومة متغيرة (D) ، كما يراعي توصيل جلفانوميتر أو ميللي أميتر (E) في الدائرة لكي تحدد شدة التيار المارّ في الدائرة . وبهذه الطريقة يمكن تحديد جهد القطب الموضوع تحت الاختبار (A) وذلك عن طريق توصيله بطريقة مناسبة (أي عن طريق قنطرة ملحية (F) إلى قطب قياسي (G) . ويراعى أنه يمكن قياس القوة الدافعة الكهربية للخلية الكهربية المكونة من (A) ، (G) باستخدام مقياس الجهد ، كما يراعى أن القطب القياسي يمكن أن يتكون من قضيب من الفلز المراد إذابته أو ترسيبه مغموراً في المحلول الموجود بخلية التحليل الكهربي ، وعلى ذلك يصبح الفرق بين جهدي القطبين (G,A) يمثل مباشرة مدى الإستقطاب الذي يحدث للأقطاب عند شدة التيار المطبقة .

ويمكن عن طريق ضبط المقاومة (D) أن نزيد من شدة التيار المارّ خلال المحلول كما يمكن قياس جهد القطب عند كل قيمة من قيم شدة التيار وذلك بعد السماح بوقت كاف عند كل قراءة حتى نصل إلى الحالة المستقرة وقد لوحظ أنه كلما زادت كثافة التيار فإن جهد القطب يحيد أكثر عن جهده القابل للانعكاس ويسمى هذا الفرق بفرط الجهد Over Potential ويرمز له بالرمز (η إيتا) :

$$\eta = e_{irr.} - e_{rev.}$$

وفي هذه الحالة تكون القيمة المقاسة ممثلة للقوة الدافعة الكهربية المسببة بواسطة الاستقطاب :

The Polarization $= e_{Airr} - e_{Grev}$

فرط جهد التركيز أو إستقطاب التركيز :

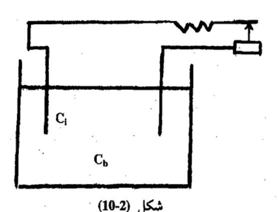
Concenteration over Potential or Concentration - Polarization

مما سبق ووقفاً لمعادلة نرنست فإن الجهد اللازم لترسيب أو إذابة فلز معين من محلول يحتوي على أيوناته بتركيز معين يمكن التعبير عنه رياضياً كما يلي :

$$e = e^{o} - \frac{RT}{ZF} \ell nC$$

ولو اتخذنا حالة الخارصين كمثال للدراسة وكان المراد ترسيب الخارصين من محلول يحتوي على أيونات الخارصين بتركيز معين فإن التفاعل الحادث عند المهبط يمكن التعبير عنه كما يلي :

$$Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn$$



شكل (10-2)

ومن هذه المعادلة يتضح أنه عند المهبط تتعادل أيونات الخارصين وتتحول إلى ذرات متعادلة ويعني ذلك اختفاء هـذه الأيونات من المحلول عند سطح الكاثود ، وهذا يؤدي إلى تناقص في تركيزها عند سطح الكاثود . ومن ثم فلو فرضنا التركيز الابتدائي لأيونات الخارصين في صلب المحلول هو (C_b)

وأن التركيز عند سطح الكاثود بعد مدة معينة من الترسيب قد تناقص إلى (C_i) ومن الواضح فإن (C_i) يجب أن تكون أقل من C_b وذلك إلا إذا كان معدل الانتشار لأيونات الزنك من صلب المحلول إلى سطح الكاثود يساوي تماماً معدل تعادل أيونات الخارصين عند الكاثود ، فإنه في هذه الحالة تصبح $C_b = C_i$. وهذا ما لا يحدث على الاطلاق . ويرجع السبب في ذلك أن عملية انتشار وهجرة الأيونات تكون باستمرار وفي غالبية العمليات الكهروكيميائية أبطأ بكثير من عملية تعادل هذه الأيونات . والآن يجب أن نلاحظ أن الجهد اللازم لترسيب الخارصين عند أول لحظة لمرور التيار الكهربي وعندما كان التركيز بالقرب من سطح الكاثود هو C_b وحسب معادلة نرنست كما يلي :

$$e_1 = e^o - \frac{RT}{ZF} \ell n\ C_{bZn^{++}}$$

أما الجهد اللازم بعد مضي فترة من الزمن وتناقص التركيز عند سطح المهبط إلى القيمة C_i ويصبح الجهد اللازم للترسيب الآن :

$$e_2 = e^o - \frac{RT}{ZF} \ell n\ C_{iZn++}$$

كما يصبح الفرق في الجهد الناشيء عن اختلاف التركيز لأيونات الزنك في داخل المحلول عن تركيزها بالقرب من المهبط كما يلي :

$$\eta c = e_2 - e_1 = \frac{RT}{ZF}\ \ell n\ \frac{C_b}{C_i}$$

حيث :

e_1 = هي مقدار الجهد النظري الذي يبدأ عنده ترسيب الزنك .

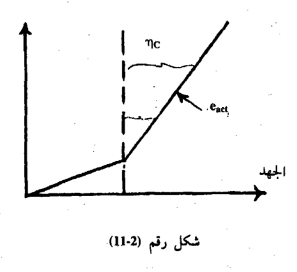
e_2 = هي مقدار الجهد الفعلي الذي يبدأ عنده ترسيب الزنك .

η_c = فرق الجهد الناشيء عن اختلاف التركيز وأحياناً يشار إليه بفرط جهد التركيز أو استقطاب التركيز .

$$\therefore\ e_{act} = e_{th} + \eta_c$$

تعريف فرق الجهد الناشيء عن اختلاف التركيز :

فرق الجهد الناشيء عن اختلاف التركيز يمثل مقدار الحيود عن الجهد النظري المحسوب بمعادلة نرنست وهو ذلك القدر من الجهد الواجب تطبيقه زيادة عن الجهد النظري حتى يبدأ الفلز في الترسيب ويلاحظ أن الجهد النظري للترسيب هو أقل جهد يجب تطبيقه حتى يترسب الزنك أو الفلز ويمكن حسابه وفقاً لمعادلة نرنست . ويمثل الشكل رقم (٢ - . . .) العلاقة بين كثافة التيار (شدة التيار مقسومة على مساحة القطب) والجهد المطبق وواضح من هذا أنه كلما زادت كثافة التيار المارّ كلما زاد مقدار الحيود عن الجهد النظري المحسوب وفقاً لعلاقة نرنست أو بمعنى آخر أنه كلما زادت كثافة التيار المارّ كلما زادت قيمة الاستقطاب أو فرط الجهد ويرجع السبب في ذلك أنه كلما زادت كثافة التيار كلما زاد معدل الترسيب وفقاً لقوانين فاراداي وكلما تناقص التركيز بالقرب من سطح القطب .



شكل رقم (2-11)

العلاقة بين الاستقطاب الناشىء عن اختلاف التركيز وكثافة التيار

مما سبق تبين لنا أن الاستقطاب الناشىء عن اختلاف التركيز سببه الأساسي هو أن معدل انتقال الأيونات من داخل المحلول إلى السطح الفاصل للمهبط أقل بكثير من معدل تعادل الأيونات على سطح المهبط وكنتيجة لذلك كان التركيز عند سطح المهبط C_i أقل بكثير من التركيز داخل المحلول C_b ويتبع ذلك ظهور استقطاب التركيز ، ويجب أن يلاحظ أن أيونات الزنك يمكن لها أن تنتقل داخل المحلول بالطرق الثلاث التالية :

١ ـ الهجرة الأيونية (سحب أو جر الأيونات كنتيجة للتجاذب الاليكتروستاتيكي بين الأيونات والأقطاب) .

٢ ـ الانتشار الطبيعي . Natural Diffusion

٣ ـ الحمل الطبيعي أو الموجة . Natural and Forced Convection .

كما يراعي أنه فيما عدا اللحظات القليلة منذ بـدء مرور التيار الكهربي فإننا سرعان ما نصل إلى الحالة المستقرة (The Steady State) بمعنى أن كل أيونات الزنك التي تنتقل بكل الطرق المختلفة تتعادل عند المهبط وتترسب . وعلى ذلك فلو فرضنا أن معدل انتقال المادة يرمز له بالرمز N فإن :

$$N = \frac{I}{ZF} = -D\frac{dC}{dX} + \frac{It_+}{ZF} \qquad \text{.................................... (1)}$$

حيث : ـ

I = كثافة التيار المار عبر الخلية .

t_+ = رقم الانتقال للأيون الموجب والذي تجري له عملية الترسيب .

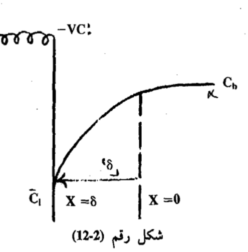
$\frac{I}{ZF}$ = معدل تعادل الأيونات .

$-D\frac{dC}{dX}$ = معدل انتقال الأيونات بالإنتشار الطبيعي .

$\frac{I_{t+}}{ZF}$ = معدل انتقال الأيونات بالهجرة الأيونية .

حيث يلاحظ في المعادلة أعلاه أنه تم فرض أن الأيونات التي تنتقل بالحمل كميات محدودة يمكن إهمالها .

ومن المعادلة (١) يمكن كتابة ما يلي :



شكل رقم (12-2)

$$\frac{I}{ZF}-\frac{It_+}{ZF}=-D\frac{dC}{dX}$$

$$\frac{I}{ZF}(1-t_+)=-D\frac{dC}{dX}$$

$$\because\ t_+ + t_- = 1$$

$$\frac{I}{ZF}t_- = -D\frac{dC}{dX}$$

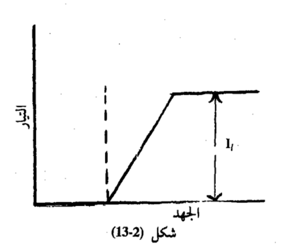
وإذا ما أجرينا التكامل من المسافة X = صفر إلى X = δ . حيث δ هي سمك طبقة الإنتشاروحيث يتغير التركيز من C_b إلى C_i فإن المعادلة تتخذ الصورة التالية :

$$\frac{It_-}{ZF}\int_0^{\delta} dX = -D\int_{Cb}^{Ci} dC$$

$$= D\int_{Ci}^{Cb} dC$$

$$\frac{I_l}{ZF} = D\,(C_b - C_i)$$

$$I = \frac{ZFD}{\delta\, t}\,(C_b - C_i) = K\,(C_b - C_i)$$



شكل (13-2)

حيث :

C_b = التركيز في داخل المحلول .

C_i = التركيز عند سطح القطب .

Z = تكافؤ الأيون المرسب .

D = معامل الانتشار .

t^- = رقم الانتقال للأيون السالب .

δ = سمك طبقة الإنتشار .

K = معامل انتقال المادة .

$$\therefore\; I/K = C_b - C_i$$

$$C_i = C_b - I/K = \frac{C_bK - I}{K}$$

ويراعى أنه كلما زادت كثافة التيار كلما قل تدريجياً التركيز عند المهبط حتى يصل عند لحظة معينة إلى الصفر، وفي هذه الحالة يكون الانحدار في التركيز بين سطح المهبط وصلب المحلول أكبر ما يمكن ويتبع ذلك أن يكون معدل إنتقال الأيون أكبر ما يمكن وتثبت قيمة التيار المارّ خلال المحلول وتمثل هذه القيمة للتيار أعلى قيمة للتيار يمكن أن تمر أثناء عملية ترسيب الزنك ولذلك تسمى القيمة النهائية أو المحددة للتيار The Limiting Current ويرمز له بالرمز (I_l) وإذا ما وضعنا في المعادلة أعلاه C_i = صفر .

$$\therefore\ I_l = K\,(C_b - C_i) \qquad \therefore\ I_l = K\,C_b$$

$$\therefore C_b = I_l/K \quad \ldots\ldots (2)$$

$$\therefore C_i = \frac{C_bK - I}{K} \quad \ldots\ldots (3)$$

وبالتعويض عن قيمة كل من C_b ، C_i في المعادلة التالية :

$$\eta_C = \frac{RT}{ZF}\ \ell n\ \frac{C_b}{C_i} \quad \ldots\ldots (4)$$

$$\eta_C = \frac{RT}{ZF}\ \ell n\ \frac{I_l/K}{\frac{I_l - I}{K}}$$

$$\therefore\ \eta_c = \frac{RT}{ZF}\ \ell n\ \frac{I_l}{I_l - I} \quad \ldots\ldots (5)$$

حيث :

I = هو كثافة التيار العامل Operating Current .

I_l = هو كثافة التيار المحدد أو أقصى تيار Limiting Current .

طرق تقليل استقطاب التركيز، أو طرق زيادة التيار المحدد :

يمكن التعرف على طرق تقليل استقطاب التركيز أو زيادة التيار المحدد إذا ما أمعنا النظر في العلاقة التالية :

$$I_l \; \alpha \; \frac{D}{\delta} C_b$$

ومنها يتبين أنه يمكن زيادة التيار المحدد أو تقليل استقطاب التركيز بثلاثة طرق مختلفة، ويجب أن يكون مفهوماً أن ذلك من العمليات المهمة صناعياً حيث يؤدي ذلك إلى تقليل استهلاك الطاقة الكهربية ، كما أن زيادة مقدار التيار المحدد يؤدي إلى زيادة معدل انتاج العملية على أن تناقص الاستقطاب من الظواهر الضارة من وجهة النظر التآكلية لأنها تؤدي إلى التعجيل بعملية الذوبان. ولذا فإنه من المرغوب فيه للحد من التآكل، زيادة قيمة الاستقطاب. إلا أنه في العمليات الكهروكيماوية الانتاجية، فإنه من المرغوب فيه تقليص الاستقطاب. ويمكن إجراء ذلك بأي من الطرق التالية :

١ - الطريقة الأولى :

وفيها يتم زيادة معدل انتقال المادة خلال المحلول وذلك عن طريق زيادة تركيز المحلول أي زيادة قيمة C_b ولكن تطبيق مثل هذه الطريقة محدود بمدى ذوبانية الاليكتروليت المستخدم.

٢ - الطريقة الثانية :

وفي هذه الطريقة يتم زيادة معامل الانتشار وذلك عن طريق التسخين وفقاً لمعادلة انشتين : $\frac{D\eta}{T}$ = Constant . حيث D = معامل الانتشار ، η = هي اللزوجة ، T هي درجة الحرارة المطلقة .

وواضح من المعادلة أن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى تناقص في لزوجة الوسط وزيادة قيمة معامل الانتشارية ويلاحظ أن هذه الطريقة ذات أثر محدود إذ أنها تتطلب صرف طاقة حرارية في عملية التسخين وذلك لخفض قيمة الاستهلاك في الطاقة الكهربية نتيجة ظهور ظاهرة الاستقطاب .

الطريقة الثالثة : ـ

ويستخدم فيها التقليب ، وبهذه الطريقة يتم توجيه الأيونات بطريقة أو بأخرى إلى الأقطاب ولكن المهم أن يكون هذا التقليب بحيث يسعى إلى خفض فـرط الجهد الخاص باختلاف التركيز كما أنه يجب أن يعمل على زيادة التيار المحدد، ويكون ذلك عن طريق خلق تيار حمل موجهه توجه فيه الأيونات الموجودة في المحلول نحو الأقطاب. ولقد تم إجراء دراسة الحمل المـوجهة Forced Convection بـواسطة تحليـل المقاييس Dimensional Analysis لإيجاد العلاقة بين درجة التقليب وبين التيار المحدد كما يلي:

$$K = f(l, \mu, P, V, D),$$

$$Nu = a.SC^{b}.\ Re^{c} \quad \text{where } a, b, c \text{ constant}$$

$$Nu = \frac{K\,l}{D},\ Re = \frac{PVL}{\mu},\ SC = \frac{\mu}{l\,D}$$

حيث :

l = ارتفاع القطب .

D = الإنتشارية (معامل الانتشار سم^{2} / ث) .

V = معدل مرور الاليكتروليت .

μ = اللزوجة .

P = الكثافة .

K = معدل انتقال المادة .

والطريقة التي تستخدم عادة لخفض استقطاب التركيز وزيادة قيمة التيار المحدد هي دفع الاليكتروليت تجاه أقطاب ثابتة . والعلاقات المبينة أعلاه توضح العلاقة بين معامل انتقال المادة (K) والمتغيرات الأخرى المتحكمة .

ولقد وجد أن للسريان الرقائقي For Laminar Flow فإن العلاقة التي تشمل كافة المتغيرات السابقة تتخذ الشكل التالي :

$$Nu = 0.33,\ SC^{1/3}\ Re^{1/2}$$

بينما في حالة السريان الدوامي أو الأهوج Turbulant Flow .

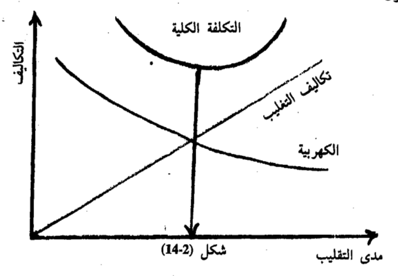
$$Nu = 0.143\ SC^{1/3}\ Re^{3/5}$$

ويبدأ حل المشكلة في العادة بمعرفة عما إذا كان مرور السائل من النوع الرقائقي أو الدوامي وذلك بحساب رقم رينولد (Re) ، فإذا كان أقل من ٢٣٠٠ كان المرور من النوع المنتظم أو الرقائقي ، أما إذا كان أكبر من ذلك كان من النوع الدوامي ، ويتبع ذلك معرفة أي العلاقتين السابقتين سوف تستخدم ، وإذا ما تم معرفة أي العلاقتين السابقتين سوف تستخدم فإنه يجري التعويض فيها لمعرفة رقم نصلت (Nu) ومن الأخير يمكن حساب معامل انتقال المادة (K) وفقاً للعلاقة التالية :

$$Nu = \frac{Kl}{D}$$

وحالما يتم تعيين معامل انتقال المادة K فإنه يمكننا الآن معرفة قيمة التيار المحدد I_l ومنه يمكن حساب أقصى معدل لانتاج الوحدات الكهروكيماوية . ويلاحظ أنه يمكن تغيير رقم رينولد بتغيير سرعة الاليكتروليت ويتبع ذلك تغير رقم نصلت (Nu) وكذلك معامل انتقال المادة

(K) ومن ثم التيار المحدد ويراعى أنه كلما زادت سرعة الاليكتروليت أي كلما زاد التقليب وكلما زاد رقم نصلت زاد معامل انتقال المادة وكذلك التيار المحدد . ويتبع ذلك أن يظهر في الأفق الآن سؤال وهو : إلى أي مدى يجب أن يستمر التقليب ؟ وللإجابة على هذا السؤال يجب أن يراعى أنه كلما زاد التقليب زادت الطاقة المستهلكة في عملية التقليب ، ومن ناحية أخرى قلت الطاقة المستهلكة في الاستقطاب ولذلك ولمعرفة إلى أي مدى يجب عمل ميزان اقتصادي للعملية ككل كما هو مبين بالرسم شكل (2 -14) واختيار أنسب الظروف .



شكل (14-2)

استقطاب التنشيط أو الاستقطاب الكيماوي أو فرط جهد التنشيط :

Activation Polarization or Chemical Polarization or Activation Over Potential.

من المعلوم أن أي عملية كهروكيميائية تتطلب خطوتين أو تتم على مرحلتين :

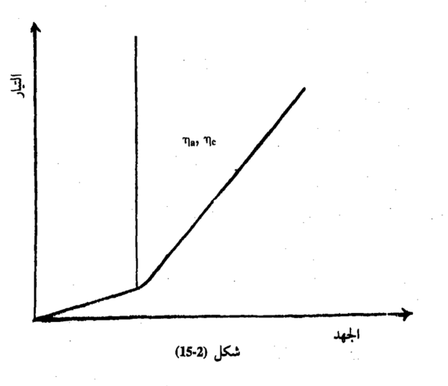
١ ـ انتقال مادي للأيونات النشطة كهروكيميائياً من صلب المحلول إلى السطح الفاصل عند القطب .

٢ ـ انتقال للشحنة من الأيونات النشطة كهروكيميائياً إلى القطب أو من القطب إلى الأيونات .

فإذا أخذنا التفاعل الكهروكيماوي التالي في الاعتبار :

$$M^{+Z} + Ze \rightarrow M$$

فإنه يجب أن يكون مفهوماً أن أي تأخير أو تعويق لأي من هاتين الخطوتين يؤدي إلى حدوث استقطاب ، فإذا كان هذا التعويق أو التأخير في الخطوة الأولى لتسبب ذلك في استقطاب التركيز كما أوضحنا سلفاً ، أما إذا حدث تعويق أو تأخير للخطوة الثانية فإنه ينشأ نوع جديد من الاستقطاب يعرف باستقطاب التنشيط .



شكل (15-2)

وعلى ذلك يعرف استقطاب التنشيط أو فرط جهد التنشيط بأنه ذلك القدر من الجهد الزائد عن الجهد النظري والذي يجب تطبيقه على القطب

حتى تصبح العملية الكهروكيميائية (سواء إذا كانت إذابة أو ترسيب) ممكنة . ويجب أن يكون معلوماً أن فرط جهد التنشيط من الظواهر الضارة وذلك لأنه يؤدي إلى استهلاك مزيد من الطاقة الكهربية دون طائل . وتتضح هذه الظاهرة في عمليات تعادل الغازات مثل الأكسجين والأيدروجين والكلور . ويلاحظ أن معظم الفلزات تترسب بفوق جهد تنشيط يمكن إهماله فيما عدا الحديد والنيكل والكوبالت .

فوق جهد الأيدروجين (فوق جهد الأيدروجين الخاص بالتنشيط) :

النظريات المفسرة لفوق جهد الأيدروجين :

نظرية بطء خطوة انتقال الشحنة

$H^+ + e \rightarrow H$ (Slow Discharge Theory)

نظرية بطء خطوة الاتحاد

$H + H \rightarrow H_2$ (Slow Combination Theory)

تتعادل أيونات الهيدروجين على خطوتين كما هو مبين أعلاه ، ويتبع ذلك وجود نظريتين لتفسير فوق جهد الهيدروجين ، الأولى تعزي ذلك الفرق في الجهد إلى بطء عملية تعادل الأيونات والثانية تعزي ذلك الفرق في الجهد إلى بطء اتحاد ذرات الهيدروجين لتكوين جزيئات الهيدروجين ثنائية الذرات .

العوامل المؤثرة على فوق جهد الهيدروجين :

١ ـ كثافة التيار :

يزداد فرط جهد الهيدروجين مع كثافة التيار ويرتبط بها وفقاً لمعادلة (Tafel Equation) والتي يمكن التعبير عنها كما يلي :

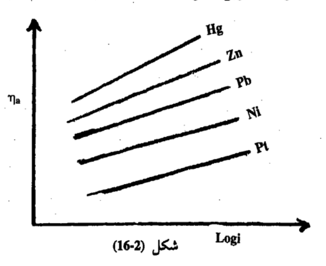
$$\eta_a = \pm B \log \frac{i}{i_0}$$

حيث η_a هي فرط جهد التنشيط .

(B) هو ثابت تافل ويتخذ القيمة الموجبة في حالة الأنود ويتخذ القيمة السالبة في حالة الكاثود، (i_0) هي قيمة كثافة التيار المتبادل .

٢ ـ نوع مادة القطب :

الشكل رقم (٢ – 16. .) يوضح أن فرط الجهد الخاص بالهيدروجين على فلز الزئبق يكون أكبر ما يمكن ويكون له قيمة أقل ما يمكن على البلاتين . وعلى ذلك إذا كان الهدف الأساسي هو انتاج الهيدروجين فإن البلاتين يكون القطب الأمثل من ناحية التوفير في الطاقة الكهربية أما إذا كان الهدف هو تعطيل انتاج الهيدروجين لأسباب سوف نذكرها فيما بعد . فإن قطب الزئبق يكون هو القطب المناسب ويعزى انخفاض فوق جهد التنشيط للأيدروجين على البلاتين إلى فاعليته كعامل حفاز في عملية اتحاد ذرات الهيدروجين سوياً لتكوين جزيئات الأيدروجين ثنائية الذرات .

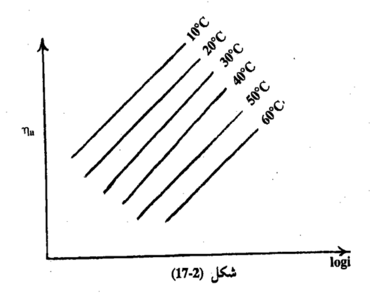


شكل (16-2)

٣ ـ درجة الحرارة :

من الرسم شكل (2 -17) يتبين أن فوق جهد التنشيط يقل بارتفاع

درجة الحرارة، ويعزي ذلك أن ارتفاع درجة الحرارة نفسه يلعب دوراً في تنشيط العملية الكهروكيماوية الحادثة عند الأقطاب ومن ثم يكون فرط الجهد الواجب تطبيقه لاجراء عملية التنشيط أقل.



شكل (17-2)

٤ ـ طبيعة سطح القطب :

يقل فوق جهد التنشيط كلما زادت درجة خشونة السطح وسبب ذلك أنه كلما زادت درجة خشونة السطح إزدادت مساحته الفعلية ، ويتبع ذلك نقص في كثافة التيار المار عبر القطب ويتبع ذلك انخفاض في فوق جهد التنشيط وفقاً لمعادلة تافل .

وتترسب الفلزات دون فرط جهد تنشيط يذكر ولكن للغازات على الفلزات المختلفة فرط جهد يتوقف على الغاز والفلز . والجدول رقم (٢ - 2. .) يبين قيم فرط الجهد الخاص بالهيدروجين والاكسجين.

جدول رقم (٢ - 2 . .)

قيم فرط الجهد

أولاً : فرط جهد الهيدروجين

الفلز	t درجة الحرارة ٥ م	N المحلول N	B ثابت تافل بالفولت	$i_0 \times ١٠^{-٣}$ كثافة التيار المتبادل امبير / سم^{٢}	فرط الجهد ١ ملي أمبير / سم^{٢} فولت
البلاتين الناعم	٢٠	HCl ١	٠°٠٣،	١	صفر
	٢٥	NaOh ٠,١	٠,١١	٠,٠٦٨	٠,١٣
البلاديوم	٢٠	HCl ٠,٦	٠,٠٣	٠,٢	٠,٠٢
المولبيدنيوم	٢٠	HCl ٠,١	٠,٠٤	$١٠^{-٣}$	٠,١٢
الذهب	٢٠	HCl ٠,١	٠,٠٥	$١٠^{-٣}$	٠,١٥
التنتالم	٢٠	HCl ٠,١	٠,٠٨	$١٠^{-٢}$	,١٦
تنجستن	٢٠	HCl ٥	,١١	$١٠^{-٥}$	,٢٢
فضة	٢٠	HCl ,١	٠,٠٩	٥×١٠^{-٤}	,٣٠
نيكل	٢٠	HCl ٠,١	٠,١٠	٨×١٠^{-٤}	٠,٣١
نيكل	٢٠	NaoH ٠,١٢	٠,١٠	٤×١٠^{-٤}	٠,٣٤
بزموت	٢٠	HCl ١	٠,١	$\times ١٠^{-٤}$	٠,٤٠
الحديد	١٦	HCl ١	٠,١٥	$\times ١٠^{-٣}$	٠,٤٥
	٢٥	PH1–4 Nacl٪٤	٠,١٠	$\times ١٠^{-٤}$	٠,٤٠
نحاس	٢٠	HCl ٠,١	٠,١٢	٢×١٠^{-٤}	٠,٤٤
	٢٠	NaOH ٠,١٥	٠,١٢	١×١٠^{-٣}	٠,٣٦
أنتيمون	٢٠	H_2SO_4 ٢	٠,١	١×١٠^{-٦}	٠,٦٠
الومنيوم	٢٠	H_2SO_4 ٢	٠,١	١×١٠^{-٧}	٠,٧٠
بريليوم	٢٠	HCl ١	٠,١٢	$١٠^{-٦}$	٠,٧٢
قصدير	٢٠	HCl ١	٠,١٥	$١٠^{-٨}$	٠,٧٥
كادميوم	١٦	HCl ١	٠,٢٠	$١٠^{-٧}$	٠,٨٠
خارصين	٢٠	H_2SO_4 ١	٠,١٢	$١,٦ \times ١٠^{-٨}$	٠,٩٤
زئبق	٢٠	HCl ٠,١	٠,١٢	٧×١٠^{-١٠}	١,١٠
	٢٠	H_2SO_4 ٠,١	٠,١٢	٢×١٠^{-١٠}	١,١٦
	٢٠	NaOH ٠,١	٠,١	٣×١٠^{-١٢}	١,١٥
رصاص	٢٠	HCl ٠,٠١ - ٨	٠,١٢	٢×١٠^{-١٣}	١,١٦

ثانياً : فرط جهد الأكسوجين

الفلز	t درجة الحرارة ٥ م	تركيز المحلول N	B ثابت تافل بالڤولت	$i_0 \times ١٠^{-٣}$ كثافة التيار المتبادل أمبير/سم^{٢}	η فرط الجهد
البلاتين الناعم	٢٠	H_2SO_4 ٠,١	٠,	٩×١٠^{-٩}	٠,٨١
	٢٠	NaOH ٠,١	٠,٠٥	٤×١٠^{-١٠}	,٤٧
الذهب	٢٠	NaOH ٠,١	٠,٠٥	٥×١٠^{-١٠}	٠,٤٧

ثالثاً : فرط جهد ترسيب الفلزات

الفلز	t درجة الحرارة ٥ م	تركيز المحلول N	B ثابت تافل بالفولت	$i_0 \times ١٠^{-٣}$ كثافة التيار المتبادل امبير/ سم^{٢}	فرط الجهد ١ ملي امبير/ سم^{٢} فولت
الخارصين	٢٥	امول كبريتات زنك	٠,١٢	٢×١٠^{-٢}	٠,٢٠
النحاس	٢٥	امول كبريتات نحاس	٠,١٢	٢×١٠^{-٢}	٠,٢٠
الحديد	٢٥	امول كبريتات حديد	٠,١٢	١×١٠^{-٥}	٠,٦٠
النيكل	٢٥	امول كبريتات نيكل	٠,١٢	٢×١٠^{-٦}	٠,٦٨

أولا : الأساسيات العملية للتآكل

التآكل هو انهيار المنشآت الفلزية كنتيجة لتفاعلها مع الجو المحيط . وتستخدم الفلزات في الحضارة الحديثة لتصنيع العديد من الأشياء التي تتباين تبايناً شديداً من حيث أحجامها ، فقد تكون صغيرة للغاية ، مثل ، شفرة الحلاقة ، وقد تبلغ من حيث الكبر مبلغ الهياكل والمسنمات المفصلية . وفي جميع الحالات فإن الخواص التآكلية للفلزات لها أهمية قصوى جنباً إلى جنب مع صفاتها الميكانيكية ، كالصلابة والصلادة في تحديد مجال استخداماتها الهندسية . وأياً كان مجال خدمة المنشأ الفلزي سواء في الجو أو في باطن الأرض أو حتى تحت مياه البحار فإن هذا المنشأ يستطيع القيام بعمله بأمان طالما أن عملية إنهياره كنتيجة لتفاعله مع الجو المحيط لم تسر إلى حد بعيد .

والتآكل من العوامل بالغة الأهمية في الصناعات الكيماوية ، فهو عادة السبب الرئيسي للكثير من المتاعب التي تجابه عمليات التشغيل في خطوط الانتاج لتلك الصناعات . وهو غالباً المسؤول عن الأعطال وتوقف الانتاج ولكن التآكل ليس لغزاً غير مفهوم ولا معروف من حيث الكم أو النوع إلا لهؤلاء الذين لا يحاولون تفهمه والتعرف على العوامل المؤثرة فيه وفقاً للأسس العملية . فللتآكل شواهد لا تغيب عن بصر أحد فلا يطالعنا يوم دون أن تراه يستشري في المنشآت الفلزية بجد ونشاط ويجب أن يكون معلوماً أن عملية

التآكل هي عملية تلقائية طبيعية يتم فيها إعادة الفلزات من صورتها الانتقالية الحرة إلى صورها الثابتة (الاتحادية ، والتي كانت متواجدة عليها أصلاً في الطبيعة قبل استخلاصها) ، ذلك أن معظم الفلزات تستخلص من خاماتها عن طريق إمدادها بمقدار معين من الطاقة ويتبع ذلك أنها تكون وهي في الحالة المنفردة في مستوى طاقي أعلى مما تكون فيه وهي في صورتها الاتحادية ووفقاً للقانون الثاني للديناميكا الحرارية فإن المآل الأخير هو العودة للفلز المستخلص إلى الصورة التي تملك أدنى مستوى طاقي ممكن أي العودة من جديد إلى الصورة الاتحادية وهذه العملية هي ما يسمى بالتآكل . ومما تقدم يتضح أن التآكل هو الطريق الذي تستعيد به الطبيعة ما اغتصبه منها الإنسان من فلزات كذلك يكون من الواضح أنه ليس من العملي محاولة إيقاف التآكل بصفة نهائية ، وأن دور كل متصد لعملية التآكل يتلخص في محاولة الحد من معدل وقوعه . وعادة يفضل دراسة هذه الإجراءات وتلك السبل في مرحلة التصميم وقبل بداية مرحلة التشييد وعلى الرغم من ذلك فإن مشكلة التآكل سوف تظهر من جديد عندما يبدأ خط الانتاج في مرحلة التشغيل وعلى ذلك فإن كل مهتم بالتآكل ، لا بد أن تكون لديه من المعلومات الأساسية ما يمكنه من ملاحظة كيفية حدوثه وكيف يمكن قياس معدل وقوعه والأجهزة اللازمة لذلك وطرق فحص العينات والنماذج وكيف تؤثر متغيرات التصميم في عملية التآكل وكيفية إختبار مواد الانشاء والتشييد المناسبة والأسلوب العلمي لتحليل المعلومات المتوفرة عن عملية التآكل حتى يمكن له تقديم المساعدة المناسبة .

ولعل من الواجب الآن إعادة التأكيد مرة أخرى على أن كافة الفلزات والسبائك معرضة لعملية التآكل ولا توجد مادة بعينها تكون مناسبة لكافة التطبيقات والاستخدامات وفي منأى عن عملية التآكل ، فعلى سبيل المثال فلز الذهب والمعروف بمقاومته المتميزة للتآكل الجوي نجد أنه سريع التآكل والذوبان إذا ما تلامس مع الزئبق عند درجات الحرارة الاعتيادية . وعلى

النقيض من ذلك نجد أن فلز الحديد لا يتأثر بفعل الزئبق. ولكنه سرعان ما يصدأ في الهواء الجوي ولكن ولحسن الحظ يوجد عادة العديد من الفلزات والسبائك الفلزية التي تستطيع أن تؤدي عملها بنجاح في أوساط محددة .

أيضاً فإن هناك العديد من السبل المتوفرة والمعروفة الآن والتي يمكن بها السيطرة على التآكل وتقليص حجم المشكلة وسوف نتابع فيما يلي دراسة سبباته وسبل وطرق الحد وتقليص معدل حدوثه وكذلك كيفية إختبار مواد الإنشاء والتشييد المناسبة للأوساط المختلفة.

ما هو التآكل :

حسب التعريف يعرف التآكل بأنه إنهيار المنشآت الفلزيـة بفعل تفاعلها مع الجو المحيط ويتخذ التآكل عدة صور وهو كثيراً ما يؤدي إلى توقف خطوط الانتاج في العمليات الصناعية، ويعتبرُ هذا أحد مساوىء التآكل مباشرة والغير مبـاشرة العديـدة. وهناك العـديد من المسـاوىء الاقتصادية لعملية التآكل والتي يمكن إيجازها فيما يلي: -

1 ـ ضرورة استبدال الوحدات والمعدات المتآكلة بأخرى سليمة، وما يصاحب ذلك من فقد العديد من ساعات الانتاج، إضافة إلى تكاليف الإحلال والإستبدال.

2 ـ فرط التصميم ويقصد بفرط التصميم إستخدام مزيد من مواد الإنشاء والتشييد عما هو مطلوب لتحمل الإجهادات الميكانيكية ، تحسباً من عملية التآكل وما يتبع ذلك من زيادة في كمية مواد الإنشاء والتشييد مما يؤدي إلى ارتفاع تكاليف الأجهزة والوحدات كما يتطلب ذلك إقامة أساسات خاصة كي تتحمل هذه الوحدات الثقيلة وهذه بدورها تكون عالية التكاليف .

3 ـ ضرورة تطبيق الصيانات الدورية الضرورية ، كالطلاء بالبويات وهذا يتطلب تكاليف مستمرة.

4 ـ إيقاف الوحدات الصناعية بصفة دورية لاجراء الصيانات عليها

5 ـ تداخل نواتج عملية التآكل مع المنتج الرئيسي مما يؤدي إلى نقص في قيمة المنتج النهائي .

6 ـ النقص في الكفاءة فمثلاً يؤدي فرط التصميم وتراكم نواتج عملية التآكل على السطوح المخصصة لانتقال الحرارة إلى تناقص في معدل التبادل الحراري في المبادلات الحرارية .

7 ـ فقد المنتجات القيمة من خزاناتها نتيجة لتسربها خلال ثقوب الخزانات المتآكلة .

8 ـ تعرض الوحدات المجاورة للدمار نتيجة إنهيار الوحدات المتآكلة .

9 ـ الاحتياج إلى مزيد من الطاقة لضخ الموائع داخل الأنابيب نتيجة زيادة مقاومة الاحتكاك بفعل الزيادة في درجة خشونة سطح الأنابيب الداخلي بفعل التآكل .

وهناك بعض المساوىء الاجتماعية والتي قد تسببها عملية التآكل وأهمها :

1 ـ ما يتعلق بالأمان والسلامة : فإن الإنهيار المفاجىء للوحدات الصناعية والمنشآت بفعل التآكل قد يتسبب في إشتعال النيران وحدوث الحرائق ووقوع الانفجارات وإطلاق الأبخرة والمواد السامة مما قد يؤدي إلى وقوع العديد من الإصابات والوفيات .

2 ـ ما يتعلق بالصحة : فإن تسرب المنتجات من الوحدات المتآكلة يؤدي إلى تلوث البيئة وتعرض الصحة العامة للخطر .

3 ـ ما يتعلق بافتقار المصادر الطبيعية للمواد الخام والفلزات : فإعادة بناء وتشييد وحدات جديدة بدلاً من المتآكلة يستوجب إستنفاذ المصادر الطبيعية لهذه الفلزات كما يتطلب إستهلاك كميات كبيرة من الوقود لتصنيع

هذه الوحدات . وأخيراً فإن مظهر الوحدات المتآكلة لا يسر العين وبطبيعة الحال فإن كلا من المساوىء الاجتماعية السابقة لها انعكاسات اقتصادية . ولعله من الواضح الآن أن هناك العديد من الأسباب التي تستوجب التصدي لعملية التآكل .

صور التآكل :

يحدث التآكل في صور عديدة ومختلفة وتقسم هذه الصور كما يلي :

1 ـ حسب طبيعة الوسط الآكل : وعلى هذا الأساس يمكن تقسيم التآكل إلى مبتل وجاف . وحسب التسمية فإنه يكون من الضروري تواجد سوائل أو رطوبة لكي يحدث التآكل من النوع الرطب بينها لا يستوجب الجاف ذلك وعادة يحدث التآكل الجاف عند درجات الحرارة المرتفعة أي بين الفلزات والغازات كما يحدث في بعض المداخن :

2 ـ حسب ميكانيكية عملية التآكل : أي حسب المسلك الذي تسلكه عملية التآكل وبهذا الخصوص ينقسم إلى تآكل كيماوي ، وآخر كهروكيماوي .

3 ـ حسب المظهر للفلز المتآكل : وفي هذه الحالة يتم تقسيم التآكل إلى تآكل متجانس يحدث عند السطح المتآكل كله ، أي أن معدل التآكل يكون متساوياً عبر السطح الفلزي ككل ، وتآكل موضعي أو مركز وفي هذه الحالة يتركز في مساحات محددة .

والتقسيم حسب المظهر أي تآكل متجانس أو موضعي سوف يكون أكثر فائدة في تعرفنا على أساسيات التآكل ولذلك سوف نستخدم هذا التصنيف خلال هذه الدراسة .

ولإتمام التصنيف على هذا النمط فإنه يتحتم علينا التمييز بين نوعين

من التآكل الموضعي أحدهما يشار إليه بالتآكل الماكروسكوبي والآخر بالتآكل الميكروسكوبي . وفي النوع الأول يمكن روية أثر التآكل الموضعي بالعين المجردة أي أن آثاره تكون من الكبر بحيث يمكن إدراكها بالعين المجردة بينما آثار النوع الثاني من التآكل تكون من الصغر بحيث لا يمكن إدراكها إلا باستخدام المجهر . وفي الجدول رقم (1) تم حصر الأنواع المختلفة من التآكل الموضعي كما أنه في الأشكال من 1 إلى 12 توجد رسومات توضيحية لعدة عينات تمثل الصور المختلفة من التآكل .

ما هي الصور المختلفة للتآكل ؟ وكيف يمكن التصدي لها ؟

هناك صور عديدة للتآكل يمكن إبراز أهمها فيما يلي :

التآكل المتجانس والتآكل الجلفاني Galvanic Corrosion :

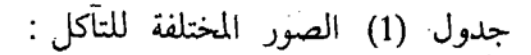
التآكل المتجانس بمعدل متقارب عبر مساحات عريضة من السطح الفلزي وكما هو مبين بالشكل رقم (2) يعد من الصور الأكثر شيوعاً لعملية التآكل ويمكن أن يحدث هذا التآكل المتجانس في الظروف الرطبة أو الظروف الجافة كما أنه يمكن أن يحدث بميكانيكية كيماوية أو كهروكيماوية وعادة يكون الاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد والوقاية بالتغطية من أهم الوسائل التي تطبق للسيطرة على هذا النوع من التآكل .

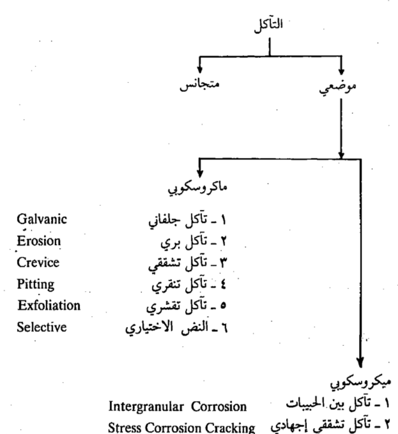
ويعد التآكل المتجانس من أبسط صور التآكل من حيث إمكانية تحديد مقداره ومعدل حدوثه . وبناء على ذلك فإن الانهيارات غير المتوقعة بسبب التآكل يمكن تلافيها بالفحص الدوري المنتظم للمنشآت الفلزية .

أما التآكل الجلفاني فإنه يحدث عندما يتواجد فلزان مختلفان من حيث النشاط الكهروكيميائي في حالة تلامس مع بعضهما البعض أو تم توصيلها

بموصل كهربي . وتم لهما التعرض لفعل الكتروليت ما ، فإنه وكنتيجة لذلك سوف تكتسب كل قطعة فلزية من هاتين القطعتين جهداً كهربياً خاصاً بها يتوقف من حيث المقدار على نوع هذه القطعة الفلزية وموقعها في الترتيب الذي يشار إليه بالسلسلة الكهروكيميائية ، إضافة إلى كل من تركيز المحلول الالكتروليتي ودرجة الحرارة وتأسيساً على ما تقدم سوف ينشأ فرق في الجهد بين القطعتين الفلزيتين المختلفتين وسوف يعمل هذا الفرق في الجهد كقوة دافعة لمرور التيار الكهربي خلال الوسط الأليكتروليتي أو وسط التآكل .

وتكون النتيجة الحتمية لمرور هذا التيار الكهربي هو تآكل الفلز الأنشط والأسبق في السلسلة الكهروكيميائية ، إذ يتصرف كآنود وتحدث عنده عملية أكسدة أو تحرر من الالكترونات (أي ذوبان عن طريق التحول إلى أيونات) بينما يتصرف الفلز الآخر ككاثود . ويجب أن يكون معلوماً أنه كلما زاد الفرق في الجهد بين القطعتين الفلزيتين كلما كانت الفرصة أكبر لحدوث التآكل الجلفاني ، وبمعدل أكبر ، ومن أهم الملاحظات بخصوص التآكل الجلفاني أنه يتسبب في زيادة معدل تآكل أحد الفلزين ويعني ذلك أن الفلز الأنشط يتآكل الآن بمعدل أكبر عما إذا ما غمر بمفرده في الوسط الأكل . أيضاً يجب الإشارة إلى أنه بينما يتآكل الفلز الأكثر نشاطاً بمعدل أعلى عندما يتواجد في حالة إشتراك في الازدواج مع الفلز الآخر فإن الفلز الآخر يتآكل الآن بمعدل أقل بكثير عن معدل تآكله قبل الإشتراك في الإزدواج الفلزي . وتكون النتيجة النهائية لهذا الازدواج هو تآكل الفلز الأنشط بمعدل أكبر وتآكل الفلز الأنبل بمعدل أقل . وللمساحة النسبية بين الفلزين أهمية قصوى فعندما تكون مساحة الفلز الأكثر نبلاً كبيرة مقارنة بمساحة الفلز الأكثر نشاطاً فإن ذلك يعجل من عملية التآكل ويكون العكس صحيحاً كذلك . ويمكن ملاحظة التآكل الجلفاني وذلك بحدوث زيادة واضحة في معدل التآكل بالقرب من الوصلات بين فلزين مختلفين وكما هو مبين بالشكل رقم (3) .


جدول (1) الصور المختلفة للتآكل :



ويمكن تلافي مثل هذا النوع من التآكل وذلك عن طريق عدم إستخدام فلزين مختلفين في الإنشاءات الهندسية واستخدام مادة عازلة فاصلة بينهما عندما تكون هناك ضرورة تحتم إستخدام فلزين مختلفين في تشييد المنشأ الهندسي . كما يفضل أيضاً استخدام فلزين متقاربين في الجهد القياسي الكهربي ، بحيث يكون فرق الجهد المتولد بين الفلزين والذي يمثل القوة الدافعة أقل ما يمكن . وهناك طريقة أخرى للحد من التآكل الجلفاني وهي عدم إستخدام مساحات كبيرة من الفلز الأكثر نبلاً في حالة تلامس مع مساحات محدودة من الفلز الأكثر نشاطاً .

تآكل البري Erosion Corrosion :

ويحدث هذا النوع من التآكل عندما يتهـدم الفلز بفعل عاملين أحدهما كيماوي والآخر ميكانيكي ، ومثال ذلك عندما يتحرك الوسط الآكل بسرعة معينة على السطح الفلزي فإننا نجد أن معدل التآكل يتزايد ويرجع السبب في ذلك إلى أن نواتج عملية التآكل والتي يمكن أن تعمل كطبقة واقية إذا ما ترسبت بصورة غير مسامية ، سوف تزال هذه المرة نتيجة تحرك الوسط الآكل ويتخذ تآكل البري الصورة الموضحة بالشكل رقم (4) ويكون له اتجاه محدد يرتبط باتجاه مسار الوسط الآكل الذي يتحرك على السطح الفلزي ويستشري تآكل البري في الظروف التي تتواجد بها سرعات عالية ، وسريان دوامي فكثيراً ما يلاحظ في المقلبات ورفاصات المضخات والأنابيب خصوصاً عند الانحناءات والأكواع . وتتسبب المعلقات المتحركة التي تحتوي على جسيمات صلبة في حدوث تآكل البري ويمكن تجنب هذا النوع من التآكل وذلك عن طريق التغيير في التصميم أو اختيار مواد الإنشاء والتشييد بحيث تكون ذات مقاومة عالية لعوامل البري ويعد كل من التآكل التفتتي والتآكل التجوفي نوعين مختلفين من تآكل البري فيحدث التآكل التجوفي نتيجة تكوّن وإصطدام فقاقيع البخار وتداعيها عند السطح الفلزي فإن الضغط المرتفع الناشىء من إنفجار هذه الفقاقيع عند السطح يؤدي إلى تشوه سطح الفلز وإزالة الغشاء الواقي الذي عادة ما يتواجد على سطحه . أما التآكل التفتتي فإنه يحدث عندما ينزلق فلز على فلز آخر وهو عادة يسبب إنهياراً ميكانيكياً لأحد الفلزين أو كلاهما ، وكما هو مبين بالشكل رقم (5) وعادة ما ينجم الانزلاق نتيجة لعمليات الاهتزاز ويعتقد أن التآكل في هذه الحالة يلعب أحد الأدوار التالية : فإن الحرارة المتولدة كنتيجة لإحتكاك الفلزين تساعد على أكسدة سطحي الفلزين ونتيجة للاحتكاك أيضاً فإن طبقة الأكسيد المتكونة يتم كشطها وباستمرار من على سطح الفلز أو أن الإزالة الميكانيكية المستمرة لطبقة الأكاسيد الواقية أو نواتج عملية التآكل تؤدي إلى التعرض المستمر لسطح

جديد نشط من الفلز يساهم في عملية التآكل . ويمكن الحد من التآكل التفتتي وذلك باستخدام مواد للإنشاء والتشييد أشد صلابة أو إجراء التعديل في التصميم للحد من عمليات الاحتكاك أو استخدام شحوم لتسهيل عملية الانزلاق أو زيادة درجة خشونة السطح إلى الحد الذي تصبح فيه عملية الإنزلاق غير ممكنة .

تآكل الشقوق Crevice Corrosion :

تتغير الظروف داخل الشقوق مع الزمن تغيراً بيناً عن تلك الموجودة في المناطق القريبة من تلك الشقوق للسطوح المفتوحة فقد تتولد ظروف أشد قسوة داخل الشقوق مما يتسبب في حدوث تآكل موضعي عنيف شكل (6) وعادة تتواجد الشقوق عند الأطواق الخاصة بمنع التسرب ووصلات التراكيب والصواميل . . . الخ ويمكن لها أن تتكون أيضاً وذلك عن طريق ترسب الأوساخ ونواتج عمليات التآكل والخدوش في طبقات الطلاء . ويعزى التآكل داخل الشقوق إلى واحد أو أكثر من الأسباب التالية :

(أ) التغير في درجة الحموضة داخل الشقوق .

(ب) نقص الامدادات بالأكسيجين داخل هذه الشقوق .

(جـ) نقص كميات معوقات التآكل داخل هذه الشقوق .

(د) تراكم نوعيات معينة من الأيونات داخل الشقوق .

ويماثل تآكل الشقوق باقي صور التآكل الموضعي من حيث أنه لا يحدث في كافة الظروف التي يحدث فيها تلاقي بين فلز ووسط آكل، فهناك بعض المواد أكثر عرضة لهذا النوع من التآكل خصوصاً تلك التي تعتمد على تواجد الهواء في تكوين طبقة واقية من الأكسيد كالفولاذ غير القابل للصدأ والتيتانيوم ويمكن تحسين مقاومة هذه المواد لهذا النوع من التآكل وذلك عن طريق سبكها مع مواد أخرى كما يمكن تحسين المقاومة لتآكل الشقوق بالتصميم الجيد للحد

من ميكانيكية تكوّن هذه الشقوق وبالصيانة المستمرة بهدف جعل السطوح دائماً نظيفة والحد من إمكانية تراكم الأوساخ عليها .

تآكل التنقر Pitting Corrosion :

يقصد بتآكل التنقر هو تكون نقر عميقة على سطح غير متآكل ويمكن لهذه النقر أن تتخذ أشكالاً عدة وكما هو مبين بالشكل رقم (7) وقد يكون شكل النقر هو السبب الأساسي المسؤول عن إستمرار نموها وذلك لنفس الأسباب التي أشرنا إليها في حالة تآكل الشقوق ويمكن إعتبار النقرة كشق تم تكوّنه ذاتياً وللحد من تآكل النقر فإن السطح يجب أن يكون متجانساً ونظيفاً باستمرار فعلي سبيل المثال فإن السطح الفلزي النقي والمتجانس والمصقول جيداً يكون أكثر مقاومة لهذا النوع من التآكل عن ذلك السطح الذي يحتوي على بعض العيوب أو يكون خشناً وعادة ما تكون عملية تكون النقر عملية بطيئة (تتطلب عدة شهور أو بضع سنين حتى يمكن رؤ يتها) لكنها دائماً ما تسبب الإنهيارات الفلزية دون سابق إنذار فإن الحجم الصغير للنقره وكمية الفلز الصغيرة التي يجب إذابتها حتى تتكوّن يجعل من العسير اكتشاف هذا النوع من التآكل في مراحله الأولى ويعد اختبار مواد الإنشاء والتشييد والتصميم بحيث تبقى السطوح دائماً نظيفة هما أحسن الوسائل وأكثرها أماناً لتجنب هذا النوع من التآكل .

التقشر والنض الاختياري Exfoliation and Selective Leaching :

يقصد بالتآكل التقشري بأنه ذلك النوع من التآكل الذي يحدث فيما دون السطح فهو يبدأ عند السطح النظيف ولكنه ينتشر فيما دونه . وهو يختلف عن التآكل التنقري في أن مهاجمة الوسط الآكل هذه المرة للفلز المتآكل تتخذ صورة إذابة للفلز فيلاحظ أن هناك طبقات من المادة تمت إزالتها تماماً وكما هو مبين بالشكل رقم (8) .ويمكن ملاحظة هذا النوع من التآكل بتكوّن

قشور كما أنه في بعض الأحيان تتكون بثور على السطح وتكون نهاية المطاف للقطعة الفلزية أن تتخذ مظهر حزمة من البطاقات قد تم فقد العديد من بطاقاتها ويشتهر هذا النوع من التآكل في سبائك الألومنيوم ويمكن الحد منه بإجراء المعالجات الحرارية اللازمة أو سبكه مع فلزات أخرى .

أما النض الاختياري فيقصد به ذوبان أحد مكونات السبيكة مع بقاء الآخر والمثال الأكثر شهرة هو إزالة الزنك من سبائك النحاس مع الزنك ويترك التآكل السبيكة ذات تركيب بنائي مسامي وكما هو مبين بالشكل رقم (9) وبخواص ميكانيكية ضعيفة وتكون المعالجة في هذه الحالة باستخدام سبائك لا تتعرض لهذا النوع من التآكل .

التآكل فيما بين الحبيبات Intergranular Corrosion :

إذا ما أردنا تفهم هذا النوع من التآكل فإنه يتحتم علينا العودة إلى بعض أساسيات علم الفلزات فعندما يتم قولبة فلز منصهر فإنه يبدأ في التجمد عند العديد من أنوية التبلور الموزعة توزيعاً عشوائياً داخل الفلز المنصهر وكل من هذه الأنوية ينمو في الاتجاهات المختلفة عن طريق انتظام ذرات الفلز في تناسق هندسي محدد يتفق ونوع نظام التبلور الذي تخضع له ذرات الفلز لتكون ما يسمى بالحبيبات ويجب أن يكون معلوماً أن انتظام الذرات في كل حبة والمسافات بينها يكون ثابتاً في كافة الحبيبات ولكن كنتيجة لعشوائية توزيع أنوية التبلور فإن مستويات الذرات التي تقع في الجوار بين الحبيبات لا يمكنها أن تخضع لنظام أي من الحبيبات وكنتيجة لذلك فإنها تتخذ تناسقاً وسيطاً وتسمى هذه المنطقة بمنطقة حدود الحبيبات فعلى سبيل المثال ما رسم خط طوله بوصة واحدة على سطح سبيكة ما ، فإن هذا الخط قد يعبر عدداً مقداره ألف من حدود الحبيبات . ويلاحظ أن حدود الحبيبات هذه تكون أنشط في التعامل مع الوسط الآكل من الحبيبات نفسها ويرجع السبب في ذلك إلى أن ذرات الفلز في هذه المنطقة وهي تتخذ موقعاً وسيطاً بين حبتين

مختلفتين لا تكون قد اتخذت موضع التوازن كباقي ذرات الحبيبات ومن ثم فإنها تكون في مستوى طاقي أعلى يجعلها أنشط هذا بالإضافة إلى أن وكنتيجة لضرورة بناء الحبيبات في ذرات نفس النوع فإن الشوائب تتراكم عند حدود الحبيبات مما يهيىء الفرصة إلى تواجد ذرات لفلزات مختلفة عند حدود الحبيبات الأمر الذي يهيىء الفرصة لحدوث تآكل جلفاني على المستوى الذري ولا يمكن ملاحظة التآكل فيما بين حدود الحبيبات في مراحله الأولى بالعين المجردة ولكن إذا ما تقدم فقد يؤدي إلى انخلاع الحبيبات نفسها تاركة سطحاً خشناً مثل حبيبات السكر وكما هو مبين بالشكل رقم (10) . أما ظاهرة حدود الحبيبات والتي تتسبب في التآكل بين الحبيبات فهي حساسة للحرارة ولذلك يمكن الحد منها بالمعالجات الحرارية .

تآكل الشقوق الاجهادي Stress - Corrosion Cracking :

ويحدث هذا النوع من التآكل كنتيجة للفعل المشترك لكل من الإجهاد الميكانيكي والوسط الآكل وهو يؤدي تحت ظروف معينة إلى تصدع وتشقق الفلز أو السبيكة .

وتتعرض معظم السبائك لهذا الخطر ولكل سبيكة وسط آكل معين يتسبب في ظهور الشقوق في وجود إجهاد ميكانيكي والإجهادات التي تسبب مثل هذه الشروخ أو الشقوق قد تكون مخزونة في الفلز أثناء تشكيله على البارد وأثناء عمليات اللحام أو المعالجات الحرارية أو نتيجة إجهاد مطبق خارجياً أثناء خدمة الفلز أو السبيكة ويمكن للشقوق أن تسلك مساراً فيما بين الحبيبات أو عبر الحبيبات وهنالك اتجاه لتفرع وتشعب هذه الشقوق (شكل 11) ومن الطرق المستخدمة في الحد من هذا النوع من التآكل ما يأتي : تحرير الإجهادات المخزونة داخل التركيب البنائي للفلز بالمعالجة الحرارية المناسبة ، إزالة المادة الآكلة المسببة له من وسط التشغيل ، أو إستبدال السبيكة الفلزية بأخرى أكثر مقاومة لهذا النوع من التآكل .

أما تآكل الكلال فيعد صورة خاصة من صور تآكل الشقوق الإجهادي وتحدث الإنهيارات للمنشآت الفلزية بسبب الكلال حتى بدون تواجد وسط آكل يسبب تأثير الإجهادات الدورية . وعندما يزداد استعداد السبيكة أو الفلز للكلال بسبب تواجد الوسط الآكل فإن الانهيار للمنشأ في هذه الحالة يعزى إلى تآكل الكلال . فعادة ما يؤدي تواجد الوسط الآكل إلى خفض قيمة الإجهاد الذي يسبب تكون شقوق الكلال في الظروف العادية إلى النصف . وعندما ينهار فلز بسبب تآكل الكلال فإنه يمكن رؤية نواتج عملية التآكل على سطح الشرخ إلا أن الميل لتفرع الشروخ يكون أقل من حالة تآكل الشقوق الإجهادي (شكل 12).

الاحتياط من التآكل الموضعي :

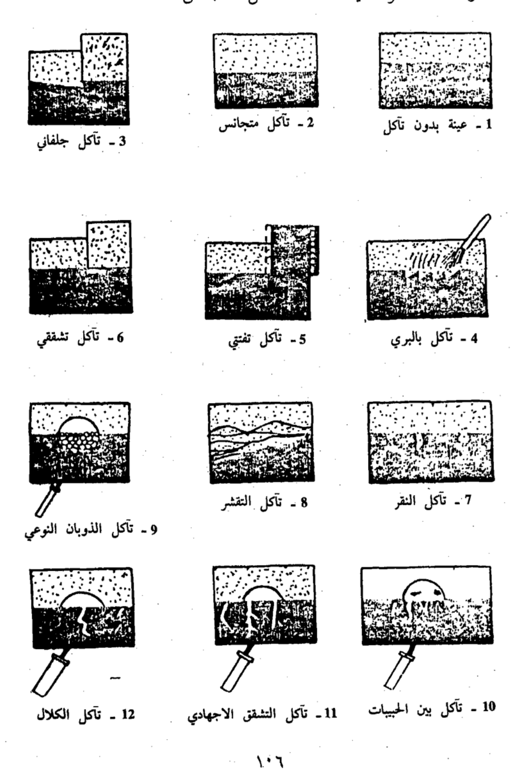
لقد كان الدرس الذي لقن لإحدى الشركات مكلفاً للغاية بسبب التآكل الموضعي ولقد ابتدأ هذا الدرس عندما توجب إحلال خط من الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الطري بعد سنتين من الخدمة بعد أن قلص التآكل المتجانس سمك الأنابيب إلى ٢٥٪ من سمكها الأصلي، وتقرر استبدال هذا الخط بخط من الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الغير قابل للصدأ (Stainless Steel)، ومن المعروف أن معدل التآكل المتجانس للفولاذ غير القابل للصدأ صغير جداً مقارناً بمعدل التآكل للفولاذ المطاوع . وإذا لم يحدث أي تغير في مكونات البيئة التي سيعمل فيها خط الأنابيب هذا فإنه من المتوقع أن يعمر لمدة عشرين عاماً على الأقل .

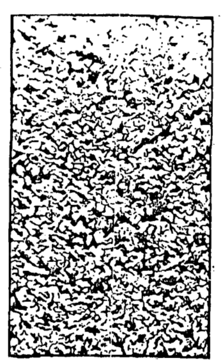
إلا أنه وبعد مضي عام واحد تم انهيار خط الأنابيب المصنوع من الفولاذ غير القابل للصدأ نتيجة لتآكل النقر والذي تخلل جدران خط الأنابيب كلية . وتم استهلاك المادة الغالبة في نصف الفترة الزمنية التي استهلك فيها الفولاذ المطاوع إضافة إلى أن إنهيار الخط حدث دون سابق انذار مما تسبب في تسرب الوسط الآكل خلال ثقوب الأنبوب.

وبفحص ما حدث لخط الأنابيب تبين أن الوسط الآكل يسري خلاله بسرعة منخفضة (أقل من قدم واحد / الثانية) وأنه يحمل معه مواد صلبة قابلة للترسيب وكانت بالفعل تترسب على قاع خط الأنابيب والذي كان يمتد أفقياً وكان الوسط الآكل يحتوي أيضاً على بضع مئات من الأجزاء لكل مليون جزء من أيون الكلوريد وتبعاً لذلك عزي تهدم خط الأنابيب نتيجة تراكم أيونات الكلوريد ونقص الامدادات بالأكسيجين تحت الجسيمات الصلبة المترسبة على قاع خط الأنابيب مما تسبب في تكوين شقوق ونقر في الفولاذ الغير قابل للصدأ. وقد يتساءل البعض كيف كان من الممكن تفادي هذا الانهيار ويمكن تلخيص الإجابة في أنه كان من الواجب التحقق من كل صور التآكل الممكنة الحدوث ذلك أنه ليس من الضروري وعندما يكون معدل التآكل المتجانس صغيراً ، عدم تواجد صور أخرى للتآكل . أيضاً فإنه ليس من الضروري وعندما يكون الفولاذ المطاوع مقاوماً لتآكل النقر أن يكون الفولاذ الغير قابل للصدأ كذلك ، إضافة إلى أنه كان من الضروري على أولئك الذين اختاروا الفولاذ الغير قابل للصدأ كمادة إحلال وتجديد للخط القديم ، أن يكونوا أكثر إلماماً بخواص المواد . إذ أنه لا يخفى على أحد أن الظروف الراكدة تؤدي إلى ترسب المعلقات الصلبة وأن أيون الكلوريد يؤدي إلى مشاكل جمة مع الفولاذ الغير قابل للصدأ. وإذا تمت مراعاة ذلك منذ البداية لكان من الممكن تفادي هذه المشكلة وذلك عن طريق ترشيح الوسط الآكل وإزالة المواد المعلقة وبهذه الطريقة كان من الممكن تفادي تجمع هذه المعلقات . كذلك كان من الممكن معالجة الأمر وذلك عن طريق إجراء عمليات تنظيف كيمياوية دورية لإزالة المواد المترسبة . أيضاً كان من الممكن تفادي المشكلة لو أنه تم إختيار نوع من الفولاذ غير القابل للصدأ أكثر مقاومة للتنقر بفعل أيون الكلوريد .

وهنا يجب التأكيد على أن إمكانية حدوث تآكل موضعي (خصوصاً تآكل التنقر وتآكل الشقوق الإجهادي) يجب أن تؤخذ دائماً في الإعتبار عند

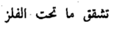
إختيار مواد الإنشاء والتشييد سيما وأن هذه الأنواع من التآكل تميل للحدوث أكثر عندما تكون قيمة معدل التآكل المتجانس منخفضة .



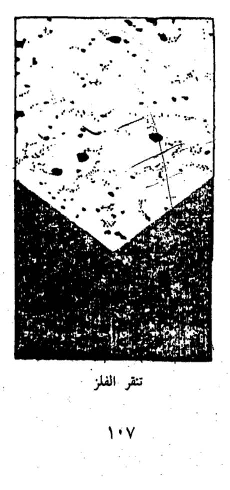


تآكل ما بين الحبيبات





تشقق ما تحت الفلز



تنقر الفلز

ثانياً : ميكانيكية التآكل الكهروكيميائي :

يهاجم الوسط الآكل الفلزات عند السطح الفاصل بينهما حيث تتولد العديد من الخلايا الجلفانية الموضعية أما معدل التآكل فهو يعتمد على طبيعة كل من الفلز والوسط الآكل ومقدار الجهد الكهربي المتواجد .

ولعله يكون من الأسهل تفهم لماذا يحدث التآكل وكيفية حدوثه. فلِتَفَهُّم لماذا يحدث التآكل نستعرض ما يلي : من المعروف أن معظم الفلزات تتواجد في الطبيعة على صورة مركبات (أكاسيد ، كبريتيدات . . . الخ) وتعد هذه هي الصورة الثابتة للفلزات والتي بقيت عليها في الطبيعة لآلاف السنين . إلا أن الفلزات بصورها هذه لا تعد ذات أهمية من الناحية الهندسية كمواد للإنشاء والتشييد لأنها وهي بهذه الصورة تفتقر إلى الخواص الهندسية والميكانيكية المطلوب توافرها في مواد الإنشاء والتشييد كالصلابة والصلادة ، ومتانة الشد ومتانة الضغط ، والمقاومة للصدمات . . الخ ، وكنتيجة لذلك فإننا ننقب عن هذه المركبات في باطن الأرض ويتم استخلاص الفلزات الحرة منها عن طريق المعالجات الحرارية أو الكهروكيميائية . وخلال هذه المعالجات يحدث تحول للأيون الفلزي المتواجد في هذه المركبات إلى الذرة الفلزية الحرة بعد امداده بمقدار معين من الطاقة . ومما تقدم يتضح أن الأيون الفلزي هو الصورة الثابتة والتي تملك أقل قدر من الطاقة . أما الذرة الفلزية الحرة فهي صورة غير ثابتة لأنها لا بد من أن تعاود الرجوع إلى حالة الاستقرار وهي الصورة التي تملك أدنى مستوى من الطاقة ، وذلك وفقاً للقانون الثاني للديناميكا الحرارية . ولذلك فإنه وبمجرد تعرض المنشآت الفلزية إلى البيئات الطبيعية فإنها تتحول من جديد إلى سابق عهدها في العملية التي تسمى بعملية التآكل ، وذلك على فرض أنه لم تطبق أي طريقة من طرق الحماية عليها . ويجب أن يكون مفهوماً أن الفلزات التي تتواجد حرة وعلى صورة عنصر نقي مثل الذهب فإن هذه الفلزات تملك مقاومة عالية للتآكل في

البيئات الطبيعية وعلى ضوء ما تقدم يمكن القول بأن التآكل ممكن الحدوث فقط إذا كانت نواتج عملية التآكل أكثر ثباتاً (أي أقل من حيث المحتوى الطاقي من المتفاعلات) .

والآن جاء دور مناقشة كيفية حدوث عملية التآكل فمعظم تفاعلات التآكل كهروكيميائية والحديد هو أكثر مواد الإنشاء والتشييد استخداماً في الصناعة ولذلك فإننا سوف نتخذ منه مثالاً لتوضيح النظرية الكهروكيميائية لعملية التآكل . ولتوضيح ذلك دعنا نأخذ تصرف الحديد في حامض الهيدروكلوريك محطاً للدراسة فنجد أن الحديد يتفاعل بشدة مع حامض الهيدروكلوريك مع تصاعد غاز الهيدروجين وذوبان الحديد تدريجياً في المحلول ويمكن تمثيل التفاعل في المعادلة الكيميائية السيطة التالية : ـ

$$Fe + 2HCL \rightarrow FeCl_2 + H_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

ويمكن لنا أن نرى بالعين المجردة أن الحديد الصلب يختفي تدريجياً ، وأن هناك غاز يتصاعد . ولكن ماذا يحدث في داخل المحلول على وجه التحديد ؟ فمحلول حامض الهيدروكلوريك في التفاعل الذي سبق ذكره يكون متأيناً إلى أيونات الهيدروجين موجبة التكهرب (H^+) وأيونات الكلوريد سالبة التكهرب (Cl^-) كذلك فإن كلوريد الحديدوز المتكون يتأين في المحلول إلى أيونات الحديدوز موجبة التكهرب والأيون السالب للكلوريد وتأسيساً على ذلك يمكن كتابة المعادلة رقم (١) على النحو التالي : ـ

$$Fe + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow Fe^{++} + 2Cl^- + H_2 \ldots\ldots\ldots (2)$$

ومن المعادلة رقم (2) يمكن أن نرى، بوضوح أن الحديد قد تم تأكسده إلى أيونات الحديدوز موجبة التكهرب عن طريق فقد الكترونين لكل ذرة. ومن ناحية أخرى فإن أيونات الهيدروجين موجبة التكهرب قد تم اختزالها عن طريق اكتساب الكترون لكل ذرة. ويمكن اعتبار التفاعل الكلي أو الاجمالي

الذي تم تحديده في المعادلة رقم (2) أنه يتألف من التفاعلين المستقلين التاليين :

$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e \quad (3)$$ أكسدة

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2 \quad (4)$$ اختزال

وكلا المعادلتين (3) ، (4) تحدثان آنياً على سطح الفلز . إلا إن تلك المساحات من سطح الفلز والتي تحدث عندها عمليات الأكسدة يشار إليها بالمساحات الأنودية وهي التي يحدث عندها ذوبان الحديد . أما تلك المساحات التي تحدث عندها عمليات الاختزال لأيونات الهيدروجين والتخلص من الالكترونات فإنه دائماً ما يشار إليها بالمساحات الكاثودية ، ويعني ذلك أن السطح الواحد للفلز سوف ينقسم من ناحية الأداء إلى نوعين من المساحات أنودية وكاثودية ويحدث الذوبان الفلزي عند المساحات الأنودية ويحدث تصاعد الهيدروجين عند المساحات الكاثودية كما أنه يتولد فرقاً في الجهد بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية . هذا الفرق في الجهد يوجه الالكترونات الناتجة عبر المعادلة رقم (3) إلى أماكن استهلاكها عبر المساحات الكاثودية وكما هو مبين بالمعادلة رقم (4) . ومن الواضح أن أيونات الهيدروجين الموجودة بالقرب من المساحات الأنودية لن يكون مرغوباً فيها هناك ولذلك فهي تسري وتحت تأثير الانحدار في الجهد إلى المساحات الكاثودية ، حيث تشارك في تفاعل الاختزال . ومن هنا يتضح أن هناك دائرة كهربية متواجدة وأن هناك تيار يسري بين الأنود والكاثود . وأنه كلما زاد معدل ذوبان الحديد وتحوله إلى أيونات (أي كلما زاد معدل التآكل) كلما زاد التيار الساري في هذه الخلية التآكلية .

أما ميكانيكية عملية التآكل وحسب ما تم توضيحه في المثال السابق فإننا نجدها موضحة بالشكل رقم (1) وهناك العديد بطبيعة الحال العديد من خلايا التآكل تكون متواجدة على سطح الفلز المتآكل . كما يجب أن يكون مفهوماً أن

كل من المراكز الأنودية والكاثودية يمكن لهما تبادل الأدوار في حالة التآكل المتجانس على أنه يجب التشديد بأن كلا من المعادلتين رقم (3) ورقم (٤) يجب أن يحدثا بمعدل واحد إذا ما أريد المحافظة على تعادل سطح الفلز من وجهة نظر الكهربية . وإذا ما تهيأت الظروف بحيث أنه تم إيقاف التفاعل الممثل بالمعادلة رقم (3) فإن التفاعل الممثل بالمعادلة رقم (4) يجب أن يحذو حذوه لأن الالكترونات اللازمة لحدوثه والتي يتم امدادها بواسطة التفاعل رقم (3) قد توقف امدادها الآن . كذلك فإن العكس صحيح وسوف نبين فيما بعدِ أهمية هذه الملاحظة عند تطرقنا في الحديث عن سبل السيطرة على التآكل .

والآن جاء دور التحدث عن باقي الفلزات والأوساط الآكلة الأخرى ، كيف تحدث عملية التآكل الخاصة بها مقارنة بالمثال السابق توضيحه . ولعله من حسن الحظ أنهَ لا يوجد هناك الكثير من الفروق فإنه في جميع حالات التآكل الكهركيميائي يكون التفاعل الأنودي عبارة عن عملية أكسدة للفلز الصلب إلى الأيونات الفلزية التي تتذاوب في المحلول وفقاً للمعادلة التالية :

$$M \rightarrow M^{+n} + ne$$

وعندما تتآكل سبيكة فإن هناك العديد من التفاعلات الأنودية والتي يمكن لها أن تحدث بصفة آنية فعلى سبيل المثال يمكن التعبير عن التفاعلات الأنودية للسبيكة التي تتكون من الألومنيوم مع النحاس حسب المعادلتين التاليين :

$$AL \rightarrow AL^{+++} + 3e$$

$$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$$

ومما سبق يتضح أنه من السهل التنبؤ بالتفاعلات الأنودية الممكنة الحدوث في السبائك. أما بالنسبة للتفاعلات الكاثودية فإن هناك العديد من

التفاعلات الممكنة الحدوث والتي يمكن خلالها حدوث عملية الاختزال إلا أن إمكانية حدوث أي منها تتوقف على الظروف المحيطة بعملية التآكل. فعلى سبيل المثال يحدث تصاعد غاز الهيدروجين في الأوساط الحامضية حسب المعادلة التالية:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

أما امتصاص الأكسيجين واختزاله في المحاليل الحامضية فيمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$

أما اختزال الأكسجين في الأوساط المتعادلة أو المحاليل القلوية فيمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

وقد يحدث اختزال لبعض الأيونات الفلزية من التكافؤات العليا إلى التكافؤات الدنيا ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$M^{+++} + e \rightarrow M^{++}$$

وقد يحدث ترسيب للأيونات الفلزية أثناء عملية الاختزال كما يحدث تماماً في عمليات الطلاء الفلزي الكهروكيميائي ويمكن تمثيل هذه الحالة بالمعادلة التالية:

$$M^+ + e \rightarrow M$$

إلا أن تصاعد الهيدروجين واختزال الأكسيجين هما أكثر التفاعلات الكاثودية شيوعاً وقد يحدث العديد من التفاعلات الكاثودية بصفة آنية على سطح الفلز. وإيجازاً يمكن تعريف التآكل الكهروكيميائي بأنه ذلك التآكل الذي بواسطته تتأكسد ذرات الفلز الصلبة متحولة إلى أيونات موجبة التكهرب

تذوب في المحلول وعملية التأكسد هذه تحدث في مساحات على سطح الفلز يشار لها بالمساحات الأنودية وكنتيجة لعملية التأكسد هذه فإن هناك تيار من الالكترونات يسري خلال جسم الفلز من المساحات الأنودية إلى المساحات الكاثودية حيث يمكن التخلص منه هناك بواسطة تفاعلات الاختزال وحتى يحدث التفاعل الأخير فإن الوسط الآكل يجب أن يحتوي على أيونات أو جزئيات يكون بمقدورها الاختزال وذلك باكتساب الالكترونات ، كما أنه يجب أن يحتوي على أيونات تكمل الدائرة الكهربية بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية (أي أن الوسط الآكل لا بد وأن يكون الكتروليتي) ، وأن هناك تياراً كهربياً يسري خلال المحلول من الأنود إلى الكاثود وأن القوة الدافعة (الفرق في الجهد الكهربي) والتي تسبب سريان ذلك التيار هو ما سوف نتناوله بالمناقشة الآن .

هل يمكن للتآكل أن يحدث ؟

وتبدأ الإجابة على هذا السؤال بطرح سؤال جديد وهو لماذا تتآكل بعض الفلزات في بعض الأوساط بينما لا تفعل ذلك فلزات أخرى ؟ فمن المعروف من قوانين الديناميكا الحرارية أن التفاعل يمكن له الحدوث إذا ما صاحبه تناقص في قيمة الطاقة الحرة أو أن يكون مقدار التغير في الطاقة الحرة المصاحب في التفاعل سالباً ، وللتفاعلات الكهروكيميائية فإنه يمكن التعبير عن مقدار التغير في الطاقة الحرة بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = - nFE \qquad (5)$$

حيث (n) هي عدد الالكترونات التي يمكن أن تنفصل أو تتصل أثناء التفاعل الكهروكيميائي أما (F) فهي الفاراداي ، (E) هي جهد الخلية . ولكي يكون التفاعل ممكناً وتكون (ΔG) سالبة فإن جهد الخلية (E) لا بد وأن يكون مقداراً موجباً . والآن جاء دور تعريف جهد الخلية وفي البداية

فإننا سوف نأخذ كل من الأنود والكاثود بصفة منفصلة . فإذا ما غمرت قطعة من الحديد في محلول يحتوي على أيونات الحديد فإن هناك فرقاً في الجهد سوف يتولد وعادة يشار إليه $E_{Fe/Fe}$ وهذا الفرق في الجهد ينشأ بين ذرات الحديد الموجودة في ساق الحديد الصلب وبين أيونات الحديد الموجودة في المحلول ويمكن تفسير منشأ هذا الفرق في الجهد كما يلي :

عند غمر ساق فلزية في محلول الكتروليتي نجد أن هناك إتزان وشيك الحدوث ويتكون هناك فرق في الجهد عبر السطح الفاصل والمحلول ، ومنشأ ذلك الفرق في الجهد هو أن ذرات الفلز تميل إلى الذوبان في المحلول على صورة أيون تاركة على سطح الفلز الكترونات ويلاحظ أنه بينما يكتسب الفلز شحنة كهربية سالبة نتيجة لتراكم الالكترونات عليه نجد أن المحلول يكتسب شحنة كهربية موجبة نتيجة دخول كتيونات الفلز فيه . ومع مرور الوقت تزداد كثافة الشحنة الكهربية على الساق الفلزية كما تزداد الشحنة الكهربية الموجبة الراحلة إلى المحلول ويزداد تبعاً لذلك الفرق في الجهد بين الساق الفلزية وبين المحلول كما يزداد التجاذب الالكتروستاتيكي بين تلك الأيونات الموجبة التكهرب فنجد أنها تتراكم عند السطح . ومع مزيد من التراكم نجد أن هذه الأيونات المتولدة تجنح إلى الانتشار داخل المحلول نظراً لكبر تركيزها عند السطح وكلما انتشرت كلما تهيأت الفرصة لتأين مزيد من ذرات الفلز وزاد تراكم الشحنات الكهربية عليه وزاد تبعاً لذلك فرق الجهد وعلى ذلك يكون الجهد المتولد على الساق الفلزية دالة في خواص المحلول من حيث التركيز من أيونات الفلز إذ أنه إذا كان تركيز المحلول مرتفعاً فإن ذلك سوف يعوق الانتشار وإذا كان التركيز منخفضاً فإن ذلك سوف يساعد على الانتشار للأيونات المحلول عند سطح الفلز كما أن هذا الجهد دالة أيضاً في طبيعة الفلز نفسه ودالة في تركيبه الذري ونقصد بذلك مدى استعداد الفلز نفسه على التأين فنجد أن هناك فلزات لها ميل شديد للتأين وذلك مثل فلز الصوديوم والبوتاسيوم فهذان الفلزان لهما مقدرة كبيرة على التأين ولذلك نجد أن الجهد

المتولد عند غمرهما في محلول الكتروليت كبير إلى درجة أن يكون بمقدوره أن يعادل أيونات الهيدروجين الموجودة في المحاليل المائية ومن ثم نجد أنه يتصاعد غاز الهيدروجين ولذلك لمثل هذه الفلزات فإننا نجد أنها لن تصل بهذه الطريقة إلى جهد إتزان والسبب في ذلك تعادل الهيدروجين والذي يستهلك الالكترونات المتراكمة على سطح الفلز ومن ناحية أخرى فإن هناك فلزات لها ميل ضئيل إلى التأين مثل الذهب والفضة ولذلك نجد الجهد الذي نحصل عليه نتيجة غمر هذين الفلزين صغير من حيث المقدار.

ويجب أن يكون مفهوماً أن عملية التأين هذه لن تستمر إلى ما لا نهاية لأن ذلك يعني أن الجهد لهذا القطب سوف يستمر أيضاً في التزايد إلى ما لا نهاية ولكن ما يحدث عملياً هو أن تراكم الشحنات السالبة على الساق الفلزية يجعل عملية الحصول من هذه الساق السالبة التكهرب على أيون موجب أمراً متزايداً من حيث الصعوبة هذا بالإضافة إلى أن الجهد سوف يكبر نتيجة للتأين إلى الدرجة التي يصبح عندها له القدرة على جذب أيونات الفلز من جديد من المحلول ويعيد معادلتها كهربياً. وعندما يصل إلى الحد الذي يصبح فيه معدل الذوبان يساوي معدل التعادل والترسيب، يقال أن القطب قد وصل إلى مرحلة الاتزان. ولن يتغير الجهد المتولد عليه لا من حيث القيمة ولا من حيث الاشارة. وهناك أقطاب لن تصل بتاتاً إلى مرحلة الاتزان. ومثال ذلك قطب الصوديوم المغمور في المحلول المائي. والسبب في ذلك أن الجهد السالب المتولد على الصوديوم يأخذ في الإزدياد إلى الحد الذي يعادل الايدروجين، وذلك قبل أن يستطيع معادلة أيوناته. ويتبع ذلك استمرار تأين الصوديوم وكذلك استمرار تصاعد الايدروجين.

ويمكن قياس الجهد القطبي باستخدام مقياس الجهد (فولتميتر) وذلك بعد اسناده إلى قطب خامل مرجعي يوضع في نفس المحلول (يجب ملاحظة أننا لا نتحدث الآن عن جهد التآكل ولكننا نقيس جهد التوازن بين الفلز وأيوناته المتواجدة في المحلول) وعادة يشار إلى هذا الجهد بجهد نصف الخلية

وذلك لأنه جهد قطب وحيد يمكن له أن يكون نصف خلية التآكل على سبيل المثال ويؤثر كانود وبالمثل فإن هناك جهد قطب نصف الخلية إذا ما تصرف القطب ككاثود وحدث عنده عملية اختزال وتتوقف قيمة الجهد المقاسة على تركيز أيونات الفلز في المحلول كما أوردنا سلفاً أما إذا كان تركيز أيونات الفلز المتواجدة في المحلول تساوي تماماً واحد جرام أيوني في اللتر (أي وحدة واحدة من وحدات النشاطية) فإن جهد نصف الخلية يشار إليه عادة بجهد نصف الخلية القياسي وإذا كان الأخير معلوماً فإن جهد نصف الخلية لأي تركيز آخر يمكن تحديده بالاستعانة بمعادلة نرنست التالية :

$$E_{M/M^{+n}} = E_0 - \frac{RT}{nF}\ ln\ \frac{a_{M^{+n}}}{a_M}$$

حيث :

$E_{M/M^{+n}}$ هو جهد نصف الخلية لتفاعل الأكسدة .

E_0 الجهد القياسي لنصف الخلية .

R هي الثابت العام للغازات .

T درجة الحرارة المطلقة .

$a_{M^{+n}}$ نشاطية أيونات الفلز في المحلول .

a_M نشاطية الفلز نفسه .

ولما كان لا يوجد هناك نقطة يمكن اتخاذها تساوي صفراً من حيث قيمة الجهد الكهربي فلقد اتفق على اتخاذ الجهد القياسي لنصف خلية أكسدة أو اختزال الهيدروجين بداية لقياس الجهود القطبية واتفق على اتخاذ قيمته مساوية للصفر ويتم حالياً قياس جهد أنصاف الخلايا الأخرى مسندة بالنسبة للهيدروجين وفي الجدول رقم ١ نجد بعض قيم لمثل تلك الجهود القطبية .

جدول رقم (1) : جهود الأكسدة ـ الاختزال

$Au = Au^{+++} + 3e$	+ 1.498	Volt
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+ 1.228	Volt
$Ag = Ag^+ + e$	+ 0.799	Volt
$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$	+ 0.771	Volt
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+ 0.401	Volt
$Cu = Cu^{++} + 2e$	+ 0.337	Volt
$2H^+ + 2e = H_2$	+ 0.000	Volt
$Ni = Ni^{++} + 2e$	− 0.25	Volt
$Fe = Fe^{++} + 2e$	− 0.440	Volt
$Cr = Cr^{+++} + 3e$	− 0.744	Volt
$Zn = Zn^{++} + 2e$	− 0.763	Volt
$AL = AL^{+++} + 3e$	− 2.714	Volt

* جميع القيم السابقة عند درجة حرارة مقدارها 25°م .

وأحياناً يشار إلى هذه الجهود بجهود الأكسدة ـ الاختزال لأنها تمثل تفاعلات الأكسدة أو الاختزال وذلك حسب عما إذا كان التفاعل أكسدة أم تفاعل الاختزال هو المأخوذ في الاعتبار . فعلى سبيل المثال :

$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$ عملية اختزال

$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + e$ عملية أكسدة

ويجب أن يكون معلوماً أن جهد الأكسدة يساوي عددياً جهد الاختزال ولكنه يخالفه في الإشارة .

أما جهد الخلية (E) والذي تم ادراجه ضمن رموز المعادلة رقم (5) والمعبرة عن قيمة التغير في الطاقة الحرة فإنه يساوي الفرق بين جهدي أنصاف الخلية أي الأنود والكاثود وللمثال السابق الذي تم دراسته وهو ذوبان الحديد في محلول حامض الهيدروكلوريك فإن جهد الخلية يساوي مجموع جهدي اختزال الهيدروجين وأكسدة الحديد أي أن :

$$E = E\,(H^+ / H_2) - E\,(Fe / Fe^{++})$$

$$E = 0 - (-0.44) = +0.44 \text{ Volt}$$

وبما أن قيمة (E) موجبة فإن قيمة (ΔG) في المعادلة رقم (5) تكون سالبة وهذا يعني أن التفاعل ممكن الحدوث بصفة تلقائية وبالمثل بالنسبة للحديد المتواجد في الماء المتعادل .

$$E = E_{O2/OH} - E_{/Fe/Ie}$$
$$E = +0.401 - (-0.440) = +0.841 \text{ V.}$$

وأيضاً نجد هذا التفاعل يمكن حدوثه لأن قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG) سوف تكون سالبة وهذا ما يحدث من صدأ الحديد في الهواء الرطب أما إذا أخذنا الآن الذهب الموضوع في حامض الهيدروكلوريك فماذا يمكن أن يحدث ؟ هل يمكن أن يتآكل الذهب ويتصاعد الهيدروجين ؟ إن جهد الخلية لهذا التفاعل يمكن حسابه كما يلي :

$$E = O - 1.498 = -1.498 \text{ Volt}$$

وهذا يعني أن التفاعل لا يمكن حدوثه لأن قيمة التغير في الطاقة الحرة وحسب المعادلة رقم (5) سوف يكون في هذه الحالة موجباً وهذا حقيقي لكل الاتصالات بين تلك الفلزات وأيوناتها والتي تملك جهد أكسدة واختزال أكثر إيجابية من الهيدروجين .

بأي سرعة يمكن للتآكل أن يحدث ؟ :

لتحديد إمكانية حدوث عملية التآكل من عدمه أجرينا ذلك الاختبار الثرموديناميكي مع الأخذ في الاعتبار الأنود والكاثود كل على حدة وعلى ذ أنه لا يحدث مرور للتيار بينهما ولكن ما يحدث في الواقع أن كل من الأنود والكاثود يكون في حالة تلامس مكوناً لدائرة مغلقة أثناء عملية التآكل وإذا كانت المقاومة الكهربية للمحلول الالكتروليتي بين الأنود والكاثود كبيرة جداً تقارب اللانهاية فإن جهدي الأنود والكاثود سوف يبقيان ثابتان وتحت هذه

الظروف سوف لن يمر أي تيار كهربي (وفقاً وقانون أوم $I = E/R$) حيث (I) هي التيار ، (R) هي المقاومة الكهربية . ولن يحدث هناك تآكل وعلى النقيض من ذلك إذا كان التوصيل الكهربي للمحلول الالكتروليتي عال جداً وكانت المقاومة الكهربية تقارب الصفر فإن قيمة التيار المار بين الأنود والكاثود سوف تقارب اللانهاية في هذه الحالة وسوف يحدث تآكل سريع وعملياً فإن قيمة المقاومة تقارب الصفر وهذا ما يؤدي بطبيعة الحال إلى أقصى قيمة يمكن أن تمر للتيار بين الأنود والكاثود . على أن مرور التيار بين الأنود والكاثود يؤدي إلى حدوث تفاعل كهربي وكيميائي عند الأقطاب وحدوث تغير في التركيز للأيونات عند كل من الأنود والكاثود وهذا يؤدي بدوره إلى تغير الجهود الكهربية عند كل من الأنود والكاثود وهذا ما يشار إليه بظاهرة الاستقطاب (Polarization) . ويسعى الاستقطاب هذا إلى اختزال قيمة الفرق في الجهد بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية (أي اختزال القوة الدافعة للتفاعل) وكما هو مبين بالشكل رقم (2) أما قيمة التيار المار بين الأنود والكاثود عند أي نقطة فيمكن تحديدها من المعادلة رقم (6) كما يلي :

$$i = (E_c - E_a) / R \quad \text{...} \quad (6)$$

حيث (R) هي المقاومة الكلية للدائرة (وهذه تشمل المقاومة الكهربية للفلز والمقاومة الكهربية للمحلول والمقاومة الكهربية لأي أغشية قد تتواجد على السطح و (E_c) ، (E_a) هما جهدي الكاثود والأنود على الترتيب ولما كانت كل من المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية عادة متقاربة فإن قيمة (R) تكون صغيرة وعليه فإن قيمة التيار الأقصى الذي يمكن أن يمر يجب أن تكون صغيرة جداً . وتحدد نقطة التقاطع على منحنيا الاستقطاب لكل من الأنود والكاثود والممثلة في الشكل رقم (٢) بعد تقدير جيد للظروف التي تتواجد أثناء عملية التآكل تيار التآكل.

وعملياً فإن الظروف الفعلية تتواجد مبتعدة قليلاً ناحية اليسار عن نقطة

التقاطع (يلاحظ أن نقطة التقاطع تكون عندها القوة الدافعة مساوية للصفر) وذلك حتى يتبقى كمية قليلة من الفرق في الجهد بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية تعمل على دفع التيار خلال الدائرة .

وبمجرد أن يصل الفلز إلى حالة توازن مع الوسط الآكل ويبدأ في التآكل بحرية فإنه سوف يملك جهد التآكل ($E_{corr.}$) أما كثافة تيار التآكل المار بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية فهو يساوي ($I_{corr.}$) [كثافة التيار هي شدة التيار المار عبر وحدة المساحات] ويمكن قياس جهد التآكل بتجربة بسيطة موضحة بالشكل رقم (3) حيث نجد فيها أننا نقيس الفرق في الجهد بين فلز يتآكل وأيوناته المتواجدة في المحلول ويجب أن لا يحدث هناك تداخل بين جهد التوازن الذي سبق الإشارة إليه وبين جهد التآكل الذي نحن بصدده الآن . أما كثافة تيار التآكل فإنه يمكن تحويلها إلى معدل للتآكل وذلك بالاستعانة بقوانين فاراداي وكما هو موضح بالمعادلة رقم (7) .

$$Rmpy = 0.13 \ Ie/p$$

حيث (Rmpy) هو معدل التآكل معبراً عنه بمقدار النقص في سمك الفلز بالمللي بوصة في السنة (ملي بوصة = $\frac{1}{1000}$ بوصة) (I) هي كثافة التيار بالميكروامبير / سم^2 ، e هو الوزن المكافىء للفلز مقدراً بالجرامات ، (p) هي كثافة الفلز مقدرة بالجرام / سم^3.

الاستقطاب :

لقد سبق لنا تعريف الاستقطاب بأنه مقدار التغير في الجهد القطبي نتيجة السماح للتيار الكهربائي بالمرور من القطب أو إليه ولمعدل معين من سريان التيار الكهربي فإن هذا التغير في قيمة الجهد القطبي (الاستقطاب) قد يكون صغيراً أو كبيراً وكما هو مبين بالشكل رقم (4 - أ) ويوضح الشكل أنه كلما

زاد الاستقطاب على الأقطاب كلما قل معدل التآكل . وقد يكون الاستقطاب على الأنود أقل أو أكبر من الاستقطاب الحادث على الكاثود وكما هو مبين بالشكلين رقم (4 - ب) ، (4 - حـ) . وللتبسيط فإننا سوف نأخذ الاستقطاب المختلط الموضح بالشكل رقم (4 - أ) لشرح معظم الأمثلة التي ترد تباعاً . (يجب ملاحظة أن منحنيات الاستقطاب والتي يتم الحصول عليها عملياً ليس من الضروري أن تتخذ شكل الخطوط المستقيمة الموضحة في الرسومات السابق ذكرها .

وقبل أن نستطرد في شرح الأنواع المختلفة من الاستقطاب فإننا سوف نورد مثال محدد وهو ذلك المثال الخاص بتآكل الحديد في حامض الهيدروكلوريك وتصاعد غاز الهيدروجين نتيجة اختزال أيونات الايدروجين عند المساحات الكاثودية لأن جزئيات الهيدروجين الناتجة ليس هناك الآن أي ضرورة لوجودها وعلى العكس من ذلك فإن وجودها الآن يعترض طرق أيونات الهيدروجين التي تريد أن ترحل إلى المساحات الكاثودية حيث يتم تعادلها . وعلى هذا الأساس فإن تواجد جزئيات الهيدروجين على المساحات الكاثودية يمكن له أن يعوق عملية تعادل أيونات الهيدروجين أو بمعنى آخر يستقطب التفاعل الكاثودي . ونجد أن هذا الوضع موضح بمنحنيات الاستقطاب الموضحة بالشكل رقم (5) ومنها يتضح أنه كنتيجة لحدوث عملية الاستقطاب فإن عملية التآكل سوف تستمر ولكن بمعدل أقل عما إذا تمت عملية التآكل مع تهيؤ الفرصة لرحيل جزئيات الهيدروجين وبمجرد تكونها عند المساحات الكاثودية .

والآن دعنا ندرس نفس المثال السابق ولكن مع دفع تيار من فقاقيع الهواء خلال الحامض . ففي هذه الحالة نجد أن الأكسيجين المتواجد بالهواء يتحد مع الهيدروجين المتواجد عند السطح الفلزي ليكونا الماء وكنتيجة لذلك يزاح الهيدروجين الجزيئي المتراكم عند السطح الفلزي والمسبب لظاهرة

الاستقطاب والمعوق لعمليات اختزال أيونات الهيدروجين عند المساحات الكاثودية مما يعجل بها .

وهنا يجب مراعاة أنه وعلى الرغم من أن الأكسيجين لم يشترك بصورة مباشرة في العملية الكهروكيميائية إلا أنه أدى إلى زيادة معدل التآكل وذلك عن طريق إزاحته لاحدى نواتج عملية التآكل والتي تسببت في حدوث ظاهرة الاستقطاب ويمكن ملاحظة تأثير الأكسيجين في خفض الاستقطاب وزيادة معدل التآكل من الشكل رقم (٥) . ويشار للأكسيجين في هذه الحالة بأنه مادة مقلصة لأثر الاستقطاب .

والآن دعنا نتطرق بمزيد من التفصيل إلى أسباب الاستقطاب . فهناك ثلاثة أسباب رئيسية لنشوء ظاهرة الاستقطاب وعليه تم تقسيم الاستقطاب نفسه إلى ثلاثة أنواع رئيسية هي :

استقطاب التنشيط واستقطاب التركيز واستقطاب المقاومة .

أما استقطاب التنشيط فيعزى إلى بطء التفاعل الكهروكيميائي عند القطب (أي عند سطح الفلز) وبالنسبة للمثال الذي سبق التعرض له وهو عملية تصاعد الهيدروجين عند الكاثود فإن التفاعل الحادث عند القطب يمكن تمثيله بالمعادلة التالية :

$$2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2 \text{ غاز}$$

أيونات   المرحلة الأولى   المرحلة الثانية

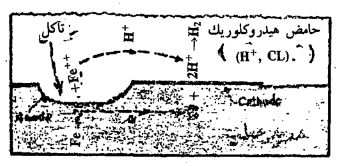
على سطح الفلز

وتوضح المعادلة السابقة أن التفاعل الكاثودي يشتمل على خطوتين أو مرحلتين أولهما خطوة انتقال الشحنة وفيها تتحول أيونات الهيدروجين الموجبة التكهرب إلى ذرات الهيدروجين المتعادلة أما الخطوة الثانية ففيها تتحد ذرات الهيدروجين لتكوين جزئيات الهيدروجين ثنائية الذرات وتكون خطوة انتقال

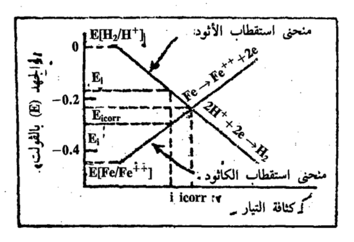
الشحنة سريعة أما خطوة اتحاد ذرات الهيدروجين لتكون جزئيات فهي خطوة بطيئة وعليه فهي تعد الخطوة المتحكمة في سرعة العملية ككل وهي الخطوة المسؤولة عن ظهور استقطاب التنشيط .

أما استقطاب التركيز فإنه يعزى إلى حدوث فرق في التركيز للأيونات المشتركة في العملية الكهروكيميائية عند سطح الفلز والوسط الالكتروليتي وفي المثال السابق فإنه وكنتيجة بطء انتشار أيونات الهيدروجين إلى صلب المحلول الالكتروليتي إلى سطح الفلز وسرعة تعادلها عند سطح الفلز فإن تركيز أيونات الهيدروجين عند السطح الفلزي لا بد وأن تكون أقل من تركيزها في صلب المحلول وهذا يؤدي إلى ظهور استقطاب التركيز .

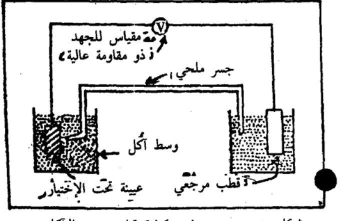
ومن ناحية أخرى وفي المناطق الأنودية وكنتيجة سرعة ذوبان أيونات الحديدوز بمعدل أكبر من معدل رحيلها بعيداً عن سطح الفلز نتيجة بطء خطوة انتشار هذه الأيونات فإن تركيز أيونات الحديدوز عند السطح الفلزي يكون أعلى من تركيزها في صلب المحلول وهذا بدوره يؤدي إلى ظهور استقطاب التركيز . ومما تقدم يتضح أن منشأ استقطاب التركيز هو بطء خطوة انتقال الأيونات داخل المحلول الالكتروليتي عن خطوة انتقال الشحنة أو بعبارة أخرى يكون سبب استقطاب التركيز هو بطء خطوة الانتشار للأيونات من أو إلى سطح الفلز . وهناك النوع الثالث من الاستقطاب والذي يشار إليه باستقطاب المقاومة وهو مقدار الفرق في الجهد أو الانحدار في الجهد اللازمان لقهر مقاومة الالكتروليت (وحتى يسري التيار فيه) وكافة المقاومات الأخرى مثل نواتج عملية التآكل أو أي أغشية أخرى قد تتواجد عند سطح الفلز .



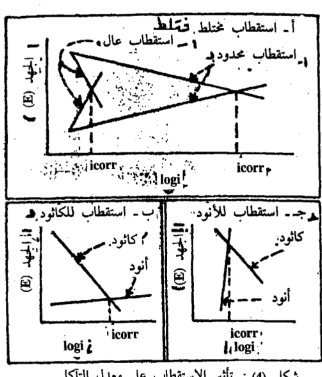
شكل (1) : تآكل الحديد في حامض الهيدروكلوريك



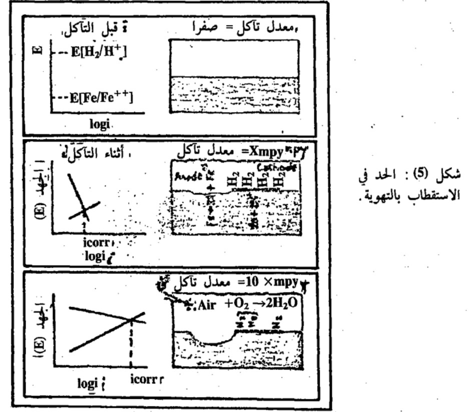
شكل رقم (2) : الاستقطاب للحديد في محلول حمضي



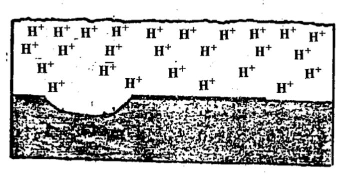
شكل (3) : رسم يوضح كيفية قياس جهد التآكل.



شكل (4) : تأثير الاستقطاب على معدل التآكل.



شكل (5) : الحد في الاستقطاب بالتهوية.



شكل (6) : تأثير استقطاب التركيز حيث تنتشر ايونات الهيدروجين ناحية الكاثود بمعدل أقل من معدل تعادلها.

ثالثاً : أنواع الخلايا المسؤولة عن التآكل الكهروكيميائي :

١ ـ خلايا تآكل مكونة من فلزات غير متماثلة Dissimilar Metal Corrosion :

ولتوضيح كيفية حدوث التآكل الفلزي نتيجة تكون خلايا الفلزات غير متماثلة فإنه يمكن لنا إتخاذ خلية دانيال كمثال لهذا النوع من التآكل فعندما تغلق الدائرة يمر التيار الكهربي كما يحدث تلقائياً التفاعل الكهروكيميائي والذي ينتهي عادة بتآكل وذوبان الزنك في المحلول وعلى ذلك يمكن اعتبار خلية دانيال في هذه الحالة خلية تآكل Corrosion Cell يمثل فيها النحاس القطب السالب بينما يمثل فيها الزنك القطب الموجب أو القطب المتآكل ويجب أن يكون مفهوماً أن الزنك يتآكل هنا لأنه أسبق من النحاس في السلسلة الكهروكيميائية ومما سبق يتبين أنه يمكن تكوين خلية تآكل مماثلة لخلية دانيال وذلك عن طريق غمر فلزين مختلفين (أي أحدهما سابق والآخر لاحق في السلسلة الكهروكيميائية) في محلول اليكتروليتي . ويمكن لخلايا التآكل المتكونة من فلزات مختلفة أن تتكون موضعياً إذا كان الجسم الفلزي عبارة عن سبيكة من فلزين أو أكثر فإننا نجد أن السطح يتحول إلى عدد لا نهائي من خلايا التآكل بمجرد غمرة في محلول الكتروليتي.

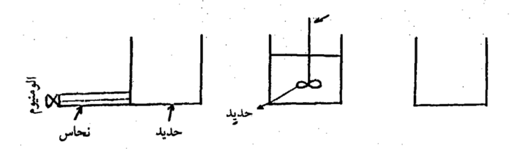
وعلى العموم يمكن القول أن هذا النوع من التآكل يحدث عندما يكون هناك فلزين مختلفين في حالة تلامس ومغمورين في اليكتروليت ما . ففي هذه الحالة تتكون خلية كهربية من الفلزين يكون فيها الفلز الأقل نبلاً هو الأنود ويتآكل ويذوب أما الفلز الأكثر نبلاً فيكون الكاثود ويحدث عنده أحد تفاعلين : إما امتصاص الأكسيجين أو تصاعد الأيدروجين حسب ما إذا كان الوسط حمضياً أم متعادلاً أم قلوياً وفقاً للمعادلات التالية :

عند المصعد : $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$

عند المهبط : $2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$

$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^{-}$

ويحدث تفاعل تصاعد الأيدروجين إذا كانت أيونات الايدروجين متوفرة بكثرة في الوسط وذلك كما هو الحال في الأوساط الحامضية . أما إذا كان المحلول متعادلاً أو قلوياً فإن التفاعل الحادث عند الكاثود يكون امتصاص الأكسيجين ويحدث تآكل الفلزات الغير متماثلة في الحياة العملية وذلك عندما يتعرض فلزين غير متماثلين في حالة تلامس لفعل اليكتروليت ما . وفي تصميم الأجهزة والمعدات يجب تحاشي وجود فلزين غير متماثلين في حالة تلامس وخاصة إذا كان هناك احتمال تعرضهما لفعل اليكتروليت كما هو الحال في الأمثلة المبينة أعلاه ، فالمثال الأول عبارة عن خزان من الحديد به ثقب فمن الخطأ سد هذا الثقب بفلز مثل الرصاص أو القصدير فهذه الفلزات لاحقة ولذا يجب إجراء سد هذا الثقب عن طريق اللحام الكهربي بالحديد . والمثال الثاني عبارة عن مقلب يتكون المحور لقلابة من النحاس بينما تتكون المروحة من الحديد ، ويراعي أن هذا التصميم ليس بالتصميم الجيد إذ أن هذا القلاب بمجرد أن يوضع به محلول اليكتروليتي فإنه سوف تتكون خلية تآكل يكون



مصعدها المروحة الحديدية التي تأخذ في التآكل ، مما يؤدي إلى تناقص في قوتها هـذا من ناحية هذا بالإضافة إلى تداخل نواتج تآكلها مع المحلول الأليكتروليتي مما قد يسبب العديد من المتاعب خصوصاً إذا كان هذا المقلب يعمل في مصنع أدوية ولذلك يجب مراعاة التصميم الجيد في مثل تلك الحالات ويكون تصحيح هذا الوضع عن طريق صنع كل من المروحة والعمود من نفس الفلز والمثال الثالث عبارة عن أنبوبة من النحاس مركب عليها صمام من الألومنيوم متصل بخزان من الحديد ويجب أن يكون مفهوماً أن هذا النوع من التصميم تصميم غير سليم من حيث اختيار الفلزات المستخدمة فعند تلامس الألومنيوم مع النحاس تتكون خلية تآكل ينتج عنها تآكل صمام الألومنيوم وعند ملتقى ماسورة الخزان مع الخزان نفسه تتكون خلية تآكل أخرى ينتج عنها تآكل الخزان ولتفادي هذا التآكل يجب أن تكون المجموعة كلها مصنوعة من فلز واحد إن أمكن أو مصنوعة من فلزات متقاربة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية .

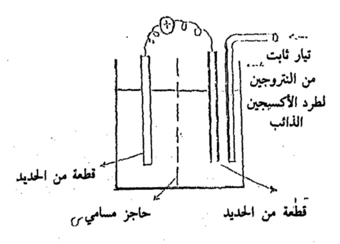
٢ ـ التآكل الحادث بسبب خلايا فرق التركيز في الأكسيجين :
Differential Aeration Cells:

لتوضيح هذا النوع من خلايا التآكل نجري تجربة بسيطة بالجهاز المبين بالرسم وهو عبارة عن إناء منقسم إلى قسمين بحاجز مسامي به اليكتروليت ما وليكن كلوريد الصوديوم ويوضع بكل قسم قطعة من الحديد وتوصل القطعتين بجلفانومتر نلاحظ أن الجلفانومتر ثابت لا يتحرك دلالة على عدم

مرور تيار كهربي بين قطعتي الحديد كما يدل أيضاً على أن قطعتي الحديد عند نفس الجهد الكهربي بدليل عدم انحراف مؤشر الجلفانومتر وعدم مرور أي تيار كهربي . أما إذا دفع الآن تيار من النتروجين لطرد الأكسيجين الذائب فإننا نجد أن مؤشر الجلفانومتر يأخذ هذه المرة في الانحراف دليل على مرور تيار كهربي ويدل كذلك على وجود قوة دافعة كهربية بين قطعتي الحديد وبتحليل المحلول في القسمين نجد أن القسم الفقير في الأكسيجين هو الأنود ويحدث عنده تآكل الحديد أما القسم الغني بالأكسيجين فيكون هو الكاثود ويكون التفاعل على سطح الحديد هو امتصاص للأكسيجين حسب المعادلات التالية :

عند الأنود $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$

عند الكاثود $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$



على أن يمكن لنا الوصول إلى نفس النتائج السابقة وذلك بتطبيق معادلة نرنست على قطعة من الحديد جزء منها معرض لكميات وافرة من الأكسيجين والجزء الآخر معرض لكميات محدودة من الأكسيجين ومن قبيل التبسيط سنأخذ في الإعتبار قطعة من الحديد عليها قطرة من محلول اليكتروليتي كما هو مبين بالرسم. ويلاحظ أن قطرة الاليكتروليت تتخذ

تقريباً شكل نصف كرة، وتبعاً لذلك تكون مختلفة السمك من موضع إلى موضع آخر وكنتيجة لذلك فإن معدل انتشار الأكسيجين من الجو المحيط سوف يختلف من موضع إلى موضع آخر وذلك لاختلاف سمك الطبقة المقاومة للانتشار (طبقة الاليكتروليت) وكنتيجة لذلك نجد أن المناطق القريبة من محيط القطرة غنية بالأكسيجين بينما المناطق القريبة من مركز القطرة فقيرة من الأكسيجين ولذلك يقال أن قطعة الحديد هذه بوجود قطرة الأليكتروليت عليها معرضة لحالة من التهوية، أي أن هناك مناطق سوف تكون غنية بالأكسيجين وأخرى فقيرة في الأكسيجين. ومن ناحية أخرى فإن من المعروف أنه عندما تتعرض قطعة من فلز ما إلى فعل اليكتروليت فإنها سوف تكتسب جهداً كهربياً يتوقف على تركيز الأليكتروليت ونوع الفل ولما كان الأليكتروليت واحد هذه المرة والإختلاف الوحيد من تركيز الأكسيجين فإن الجهد يمكن التعبير عنه بالمعادلات التالية:

$$e = e_o - \frac{RT}{ZF} \ell n \, a_{o_2} \quad \ldots\ldots (1)$$

أو:

$$e = e_o - \frac{\quad}{\quad} \ell n \, P_{o_2} \quad \ldots\ldots (2)$$

ومن كلتا العلاقتين السابقتين يتضح أنه كلما زادت نشاطية أو ضغط الأكسيجين الذائب كلما أصبح جهد القطب أكثر سالبية (more negative)، ويتبع ذلك أنه إذا كان هناك لأي سبب من الأسباب (كما أوضحنا أعلاه) موضع على الفلز يسهل فيه الحصول على الأكسيجين بكميات أكبر فإن هذا الموضع يصبح أكثر سالبية (أي أكثر نبلاً) عن تلك المواضع التي يكون الحصول على الأكسيجين عندها أصعب وفي حالة تآكل الحديد بواسطة قطرة من محلول متعادل لملح الطعام (ليس بالحامضي أو القلوي) يبين الرسم أعلاه تكون ثغرة في قطعة الحديد في مركز القطرة كما هو واضح من الرسم السابق.

والسبب في ذلك أن الأكسيجين يستهلك بواسطة العديد من التفاعلات المهبطية وتعويض الأكسيجين المفقود مرة أخرى إلى مجال التفاعل يعوقه تواجد القطرة نفسها، أما الفلز المجاور للقطرة فنجد أنه في تلامس مباشر مع محلول غني بالأكسيجين ومن ثم نجد أن هناك اختلاف في نسبة الأكسيجين من المحيط إلى مركز القطرة مما يتسبب في أن الفلز في المركز يكون موجباً أكثر مما يجعله يتصرف كمصعد وذوبانع على صورة أيونات حديدوز التي تأخذ في الإنتشار بالحمل (تيار الحمل) والإنتشار الطبيعي والهجرة الأيونية في اتجاه المحيط المهبطي للقطرة مما يؤدي إلى ترسيبه على صورة أكسيد الحديديك المتميىء وذلك عن طريق التفاعل مع الأكسيجين والزيادة من أيونات الأيدروكسيد المتواجد عند المحيط والناتج من التفاعل المهبطي الذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

وتقع عملية الترسيب هذه على شكل بقعة تتخذ موضع متوسط بين المساحة المصعدية والمساحات المهبطية مما يعيق أكثر وصول الأكسيجين إلى المركز ويؤدي ذلك إلى أن هذا المركز يصبح موجباً أكثر ويتعرض إلى مزيد من التآكل كما أوضحنا سلفاً.

ويجب أن يكون مفهوماً أن ليس هناك تعارض على الإطلاق بين مبدأ التهوية المختلفة وبين القول السائد من أن معدل التآكل يزداد كلما زادت نسبة الأكسيجين.

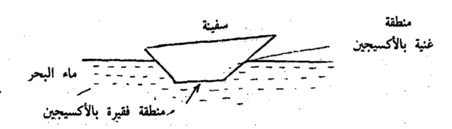
سطح البحر

ماء البحر

ولنأخذ مثال آخر للتهوية المختلفة يمثل منشأ حديدي مغمور في ماء الأنود فيها هو الجزء السفلي من المنشأ الذي يأخذ في التآكل أسرع من الجزء العلوي الذي يميل جهده لأن يكون مهبطياً (سالباً) وبالتدريج يتم استهلاك الأكسيجين في المناطق السفلي وينعدم وجوده

وبالتالي نجد أن المصعد يأخذ في الإرتفاع وعلى ذلك سوف تتوزع القطبية (المصعدية، المهبطية) من أسفل إلى أعلى تدريجياً ويتبع ذلك تحرك التآكل من أسفل إلى أعلى. ويلاحظ أن القاعدية التي تتولد نتيجة للتفاعل القاعدي عند سطح الماء تستطيع أن تحطم أي طبقة شحمية تكون ملتصقة بسطح الفلز، وبالتالي تؤدي إلى ابتلاك الفلز بالأليكتروليت أعلى من سطح الماء مما يجعل عند سطح الماء يتصرف كمصعد ويتآكل ونظراً لأن الصدأ مسامي في حالة الحديد فإنه لن يستطيع أن يوقف لا التفاعل المصعدي ولا التفاعل المهبطي.

أما المثال الثالث لحالة التهوية المختلفة فيمكن تمثيله بالرسم التالي:

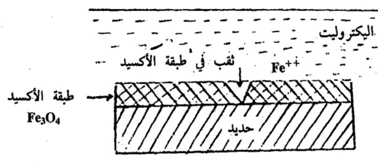


فنجد أنه تنشأ خلية كهربية نتيجة اختلاف التهوية بين قاع السفينة وجسم السفينة وذلك بسبب الطحالب النامية على سطح السفينة والتي تستهلك الأكسيجين الذائب وبذلك يكون قاع السفينة منطقة فقيرة في الأكسيجين وذلك إذا ما قورنت بجسم السفينة الملامس لسطح البحر وبذلك تتكون خلية كهربية بين القاع والجزء الملامس لسطح البحر وبذلك تتكون خلية كهربية بين القاع والجزء الملامس لسطح البحر وتكون النتيجة تآكل القاع.

التآكل بسبب خلايا الفلز مع الأكسيد Metal Axide Cell :

يحدث هذا النوع من خلايا التآكل في حالة الصلب المشكل بواسطة السحب أو الدرفلة على الساخن حيث تتكون طبقة من الأكسيد على سطح

الفلز (كما هو الحال في حالة الحديد) هذه الطبقة من الأكسيد تمتاز بأنها موصل جيد للكهرباء كما أنها أكثر نبلاً من الحديد فإذا حدث لسبب من الأسباب أن تعرض الحديد للخدش عند موضع معين وتعرض هذا الموضع لفعل اليكتروليت ما فإنه على الفور سوف تتكون خلية كهربية يكون فيها الأنود هو الجزء الظاهر من الحديد أما الكاثود فهو طبقة الأكسيد الموجودة حول الحديد الظاهر ويذوب الحديد العاري حسب تفاعل الخلية المبينة أدناه وقد ينتهي الأمر إلى حدوث حفر أو ثقب في منطقة الحديد كما هو مبين بالرسم .



مناطق فقيرة بالأكسيجين $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$

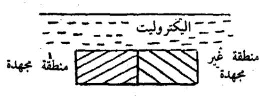
مناطق غنية بالأكسيجين $O_2 + H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

ويلاحظ أنه إذا كان الماء ساكن فإن الصدأ المتكون سوف يسد في النهاية الثقب وقد يوقف التآكل وذلك إذا كان قد ترسب بطريقة تعوق وصول الأكسيجين كما أنه قد يؤدي إلى استمرار التآكل وذلك إذا كانت طبقة الأكسيد قد ترسبت بطريقة مسامية . ومن ناحية أخرى إذا كان الماء جاري فإنه في هذه الحالة سوف يحمل معه الايدروكسيد المتكون ويعرض مزيد من الفلز لفعل الاليكتروليت مما يؤدي إلى تكون ثغرة أو حفرة في جسم الفلز تقلل من صفاته الميكانيكية وتضر بخواصه الهندسية كما هو مبين بالرسم .

اليكتروليت جاري

٤ ـ التاكل الحادث بواسطة خلايا فرق الاجهاد :

يحدث هذا النوع عندما تكون قطعة من الفلز مجهدة في مكان ما بدرجة أعلى من مكان آخر على نفس القطعة . فإذا تعرضت هذه القطعة لفعل اليكتروليت ما فإنه تنشأ على الفور خلية كهربية يكون فيها الأنود هو الجزء الأكثر إجهاداً وسبب ذلك أن الجزء الأكثر إجهاداً يكون أعلى في محتواه الطاقي من الجزء الأقل إجهاداً ويتبع ذلك أن يكون أكثر نشاطاً ومن ثم يكون أكثر استعداداً للذوبان عن الجزء الأقل إجهاداً وكنتيجة لذلك تجد أن المنطقة الأقل إجهاداً تتصرف كمهبط بينما تتصرف المنطقة الأكثر إجهاداً كمصعد ويمكن توضيح ذلك بالرسم التالي :



ويحدث التفاعل على الوجه التالي :

عند المصعد $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$

كما يحدث أي من التفاعلين التاليين عند المهبط وذلك حسب ما إذا كان الوسط حمضياً أم قلوياً :

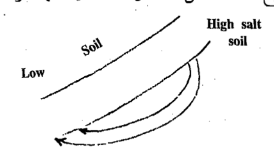
$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$

$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^{-}$

ومما سبق نجد أنه من الضروري عند تنفيذ أي منشأ فلزي قد يتعرض لفعل اليكتروليت فلا بد من تخليص هذا الفلز من الاجهادات الكامنة فيه وذلك عن طريق إجراء عملية تخمير له Anealing وذلك عن طريق تسخين الفلز عند درجة حرارة عالية لمدة طويلة من الزمن تسمح له بالتخلص من الاجهادات الداخلية وتعطيه الفرصة لتصليح العيوب التي قد تكون موجودة في بناءه الشبكي والبللوري .

٥ ـ التآكل الحادث نتيجة فرق تركيز الأملاح :

ويحدث هذا النوع من التآكل في المنشآت المدفونة مثل الأنابيب الخاصة بتغذية المياه فنجد أن هذه الأنابيب تنتقل من أراضي تختلف في طبيعتها فنجد أن هناك أجزاء تحتوي على نسبة عالية من الأملاح ، وأجزاء أخرى تحتوي على نسبة منخفضة من الأملاح وبالتالي تعمل كخلية تركيز يتولد نتيجة لها التيار الكهربي ويجعل مناطق من هذه الأنبوبة تعمل كمصعد والأخرى تعمل كمهبط ويتبع ذلك تآكل المناطق المصعدية كما هو مبين بالرسم :



٦ ـ التآكل نتيجة للتيارات الشاردة Stray Corrosion Current :

عند XX – XX

يحدث التفاعل التالي :

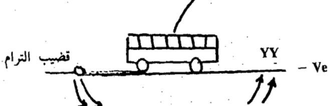
$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$$

عند YY – YY .

يحدث أي من التفاعلين التاليين :

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^{-}$$



يحدث هذا النوع من التآكل عندما تسرب ماسورة مدفونة بالتربة جزء من التيار المار خلال قضيب الترام إلى التربة فإذا تصادف وجود جسم معدني موجود في التربة مثل خط أنابيب للمياه أو الغاز أو كابل تليفون فإنه سوف يتعرض للتآكل نتيجة التيارات الشاردة عند الأماكن $\overline{XX}$ و XX ولا يحدث التآكل في الأماكن التي يدخل فيها التيار $YY, \overline{YY}$ ويكون التفاعل عند هذه المواضع هو تصاعد الايدروجين أو امتصاص الأكسيجين .

٧ ـ التآكل الجوي : Atmospheric Corrosion :

تعتمد درجة تآكل الفلز على نوع الجو الموجود به الفلز ويمكن تقسيم الأجواء من حيث الشوائب الموجودة إلى الأقسام التالية : ـ

١ ـ الجو الصناعي : يكون الهواء محملاً بغازات مثل كبريتيد الايدروجين ، النشادر ، أكاسيد النتروجين ثاني أكسيد الكربون ، بخار الماء .

٢ ـ الجو البحري : يكون الهواء محملاً برذاذ من كلوريد الصوديوم وبخار الماء .

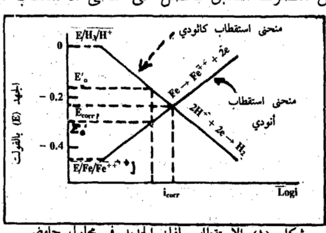
٣ ـ المناخ الريفي والمناخ الصحراوي : حيث يكون الجو خالياً من الشوائب الآكلة .

ويظهر التآكل الجوي بدرجة كبيرة في الأجواء الصناعية والأجواء البحرية ويقل كثيراً في الأجواء الريفية ويحدث التآكل للفلزات عندما يتكثف بخار الماء على سطح الفلز وتتكون قطرات من الماء تذيب الغازات الموجودة في الجو . والتآكل الجوي قد يكون تآكلاً مباشراً ناتج من تفاعل الأحماض التي تكونت من ذوبان الغازات ، والماء . وقد يكون التفاعل نتيجة تكون خلايا كهربية من الأنواع الأربعة التي سبق ذكرها وأحياناً يكون التآكل الجوي بسبب التآكل المباشر وأيضاً بسبب تكون خلايا كهربية .

رابعاً : تقدير معدل التآكل باستخدام منحنيات الاستقطاب :

عندما يحدث تآكل كهروكيمياوي فإن التيار الكهربي المتنقل بين الأنود والكاثود يتسبب في حدوث تغير في قيمة جهود الأقطاب . وهذا التغير في قيمة كل من الجهد القطبي للأنود والجهد القطبي للكاثود يسمى بالاستقطاب ، وهذا الاستقطاب يؤثر في قيمة معدل التآكل . . وبالتالي فإن جهد الاتزان يسمى بجهد التآكل ويمكن قياس التيار المناظر لهذا الجهد ويسمى أيضاً بتيار التآكل .

ويمكن تحديد معدل التآكل من تيار التآكل بالاستعانة بقوانين فراداي . أما قياس تيار التآكل بطريقة مباشرة فإنه أمراً غير ممكن ، ويرجع السبب في ذلك أن تيار التآكل ينتقل بين العديد من المساحات الأنودية والعديد من المساحات الكاثودية على نفس القطعة الفلزية ، وعليه فإن تيار التآكل يقاس بطريقة غير مباشرة . ويتم ذلك عن طريق تقوية العملية الأنودية أو الكاثودية على سطح الفلز المتآكل ، وذلك بالاستعانة بقطب خامل مرتبط بدائرة كهربية خارجية . فمثلاً إذا أردنا أن نجعل المتصرف الغالب للعينة الفلزية المأخوذة تحت الاختبار هو التصرف كأنود فإننا نغير من جهدها (بالإستعانة بالدائرة الكهربية الخارجية) بحيث تتصرف كذلك في أن يقوم القطب الخامل بدور الكاثود . وبهذه الطريقة نحصل على منحنى الاستقطاب الأنودي . وإذا ما أجرينا عكس التصرف السابق نحصل على منحنى الاستقطاب الكاثودي .

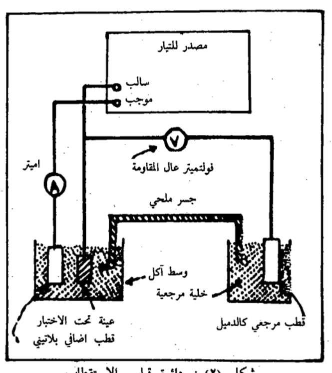


شكل (١) الاستقطاب لفلز الحديد في محلول حامض .

وإذا أمعنا النظر في الشكل رقم (١) نجد أن كل ما هو مطلوب لتحديد قيمة تيار التآكل هو تحديد جهد التآكل اضافة إلى منحنى الاستقطاب الأنودي أو منحنى الاستقطاب الكاثودي . ومن ثم فإنه يمكن تلخيص ما هو مطلوب لتحديد معدل التآكل بأنه قياس وتحديد منحنى الاستقطاب الأنودي ومنحنى الاستقطاب الكاثودي للفلز . أما الأجهزة المرادة لاجراء ذلك فنجدها موضحة بالشكل رقم (٢) . ولنفرض الآن أن المجموعة المأخوذة محطاً للدراسة هي عملية تآكل فلز الحديد في حامض الهيدروكلوريك وكما هو مبين بالشكل رقم (١) . وإذا ما أخذنا قطعة الحديد التي تتآكل بحرية في حامض الهيدروكلوريك والتي سبق الإشارة إليها وتم ربطها بالدائرة الكهربية وكما هو مبين بالشكل رقم (٢) وتم جعل جهدها مساوياً لـ ـ ٨ وفولت بدلاً من جهد التآكل الخاص بها وهو يساوي ـ ٢ وفولت فإن هناك تياراً كهربياً سوف يسري بينها وبين القطب الخامل الخارجي وسوف يماثل هذا التيار الكهربي ذلك التيار الذي يمكن أن يسري بين المواقع الأنودية وتلك الكاثودية على سطح الفلز إذا كان جهدا التآكل بها يساوي ـ ٨ وفولت طالما أن الوسط لم يتغير . ويمكن قياس هذا التيار وبتكرار التجربة مع تطبيق جهد مقداره ـ ٧٥ وفولت وقياس التيار وتكرار التجربة على مدى كبير فإنه يمكن الحصول على منحنيات الاستقطاب وكما هو مبين بالشكل رقم (٣) . وفي هذا الشكل يمثل المنحنى (AB) منحنى الاستقطاب الكاثودي المقاس كما يمثل المنحنى (CD) منحنى الاستقطاب الأنودي المقاس . إلا أنه من المهم الاشارة أنه عند أي جهد يقارب جهد التآكل فالعينة المأخوذة تحت الاختبار تملك كل من المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية على سطحها . ومن ثم يكون المنحنى المقاس هو اتحاد بين المنحنى الأنودي الحقيقي والمنحنى الكاثودي الحقيقي . أي أن التيار المقاس عند النقط ، (x) يمثل الفرق الجبري بين التيار الكاثودي الذي تمثله النقطة (Y) والتيار الأنودي والذي تمثله النقطة (Z) وقد يميل المقياس الوغاريتمي إلى جعل هذا الفرق غير واضحاً بدرجة كافية . وكما هو

متوقع فإننا يمكن أن نرى أنه عند جهد التآكل فإنه لا يوجد أي تيار يسري في القطب الخارجي وفي هذه الحالة فإن هذا القطب لن يلعب أي دور . وكلما تحركنا بعيداً عن قيمة جهد التآكل فإن المنحنى المقاس يناظر منحنى الاستقطاب الأنودي ومنحنى الاستقطاب الكاثودي الحقيقين منفصلين .

وفي المثال السابق تم تحديد كلا من منحنيي الاستقطاب الأنودي والكاثودي إلا أنه غالباً ما نحتاج إلى أحدهما فقط . وفي هذه الحالة نبدأ من الجهد السالب ونتجه إلى جهد التآكل وعملياً نبدأ من جهد التآكل ونتجه في الاتجاه الأنودي أو الاتجاه الكاثودي . وهناك طريقة أخرى وهي اما تغيير الجهد ثم قياس التيار (وكما فعلنا في الأمثلة الموضحة أعلاه) أو تغيير التيار وقياس مقدار الجهد .

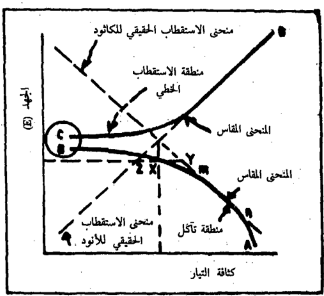


شكل (٢) : دائرة قياس الاستقطاب

حساب معدل التآكل :

منحنيات الاستقطاب التي يتم تحديدها تجريباً كالمنحنى (AB) والمنحنى

(CD) في الشكل رقم (٣) يمكن استخدامها في تحديد معدل التآكل للفلز الذي يتآكل حراً (يقصد بالتآكل الحر أي التآكل دون تطبيق معجل لعملية التآكل أو معوق لها) . وهناك طريقتان لاجراء ذلك الأولى تسمى امتداد تافل (Tafel Extrapolation) والأخرى تسمى الاستقطاب الخطي (Linear . Polarization)



شكل (٣) : منحنيات الاستقطاب المقاسة والحقيقة

وأساس طريقة امتداد تافل أنه بعيداً عن منطقة جهد التآكل فإن المنحنيات التي يتم الحصول عليها مختبرياً تنبسط فوق منحنيات الاستقطاب الحقيقية . وكما هو مبين بالشكل رقم (٣) ويكون الميل في المنطقة (mn) ثابتاً . وهذه المنطقة من المنحنى تسمى منطقة تافل ، أما الميل فيسمى ميل تافل . فإذا مد الآن الخط المستقيم الممثل لمنطقة تافل حتى يلاقي خط جهد التآكل فإن قيمة تيار التآكل (Icorr) يتم تحديدها . وعادة يستخدم منحنى الاستقطاب الكاثودي لاجراء ذلك . ويمكن تحويل قيمة تيار التآكل إلى معدل التآكل باستخدام المعادلة التالية :

حيث :

$$R^{mpy} = \frac{P}{0.13ie}$$

R^{mpy} = هو معدل التآكل معبراً عنه بمقدار النقص في السمك بالمللي بوصة في السنة (المللي بوصة = ٠,٠٠١ من البوصة) .
i = هي كثافة تيار التآكل بالميكرو أمبير / سم٢ .
e = هي الوزن المكافىء للفلز مقدراً بالجرامات .
p = كثافة الفلز بالجرام / سم٣ .

وتتميز هذه الطريقة بسرعتها (فهي تحتاج إلى أقل من ساعة واحدة) كذلك فإنها في أغلب الحالات تكون دقيقة . إلا أنها تكون صعبة عندما تستخدم في الحالات التي يحدث فيها أكثر من تفاعل اختزالي واحد عند الكاثود أو عندما يكون استقطاب التركيز ذو قيمة عالية . فكلا القيدين السابقين يجعل منطقة تافل على منحنى الاستقطاب غير واضحة ، وبالتالي يصعب اجراء امتداد تافل . وكلتا الصعوبتين السابقتين يمكن التغلب عليهما باستخدام طريقة الاستقطاب الخطي .

وفي هذه الحالة نكون معنين بالوضع الذي يتواجد عندما يتم تطبيق تيار كهربي خارجي بحيث يتم تحريك الجهد القطبي قدراً محدوداً عن الجهد الذي يتواجد عندما يحدث التآكل حراً . وهذه المساحة نجدها محاطة بدائرة في الشكل رقم (٣) . ونجدها بصورة أكثر وضوحاً في المنحنى المعين بالشكل رقم (٤) .

ومن الشكل رقم (٤) يتضح أن الميل للمنحنى الذي يربط الجهد مع التيار السابق يكون مقداراً ثابتاً في مدى صغير من حيود الجهد (في حدود عشرة مللي فولت) عن جهد التآكل . وهذا الميل والذي يساوي (E / I) له وحدات المقاومة وهذا هو السبب في أن هذه الطريقة تسمى أحياناً استقطاب المقاومة . وفي الشكل رقم (٤) تم توضيح المنحنى الكاثودي ولكن المنحنى الأنودي يبين خواص خطيه أيضاً .

ولقد تم تحديد مدى ارتباط معدل التآكل والميل (E / I) لاستقطاب

المقاومة نظرياً وعملياً ووجد أن معدل التآكل الحر يرتبط بهذا الميل وفقاً والعلاقة التالية :

Icorr = (1)

حيث :

B_a = هي ميل تافل لمنحنى الاستقطاب الأنودي .

B_c = هي ميل تافل لمنحنى الاستقطاب الكاثودي .

وهذين الميلين يمكن تحديدهما تجريبياً .

والأجهزة التجارية التي تستخدم في تحديد الاستقطاب الخطي متوافرة وتلقى تطبيقات عديدة في قياس معدل التآكل في المنشآت الفلزية المقامة بالفعل في المصانع . أما هذه الأجهزة واستخداماتها فسوف نفرد له مقال آخر منفصل .

السلبية تعتمد على الوسط المحيط :

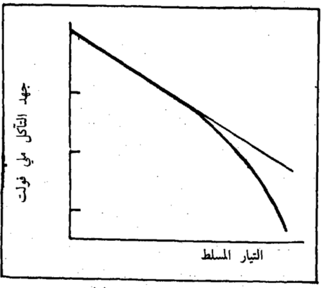
يقال لفلز ما أنه يملك صفة السلبية أو اختصاراً أنه فلز سلبي في وسط ما عندما يتآكل بمعدل أقل بكثير من المعدل المتوقع له للتآكل في هذا الوسط وفقاً والمعلومات الثرموديناميكية الخاصة به . وعادة يمكن جعل الفلز يتآكل بمعدل أكبر (أي نقله من الصورة السلبية إلى الصورة النشطة) وذلك عن طريق تغيير الظروف في الوسط المحيط به . وعادة تكفي بعض التغيرات البسيطة لتحقيق ذلك .

ومن أمثلة الفلزات التي تملك صفة السلبية كل من : الحديد والكروم والتيتانيوم والنيكل والسبائك التي تشمل أي من هذه الفلزات أو بعضها أما صفة السلبية فهي ترتبط عادة بالأوساط المؤكدة (أي التي تملك جهد كهربي عال) وبتكوين طبقة رقيقة واقية من أكسيد الفلز على سطحه . أما سلبية فلز

الحديد في محاليل حامض النيتريك المركز فلقد تعرضت للدراسة لمئات السنين . ويرجع السبب في ذلك أن فلز الحديد من المواد الشائعة الاستخدام في المنشآت ، اضافة إلى أن الفلز عندما يتصرف بطريقة سلبية فإن معدل تآكله وهو على هذه الصورة يبلغ واحد من الألف أو أحياناً واحد من المليون من قيمة معدل التآكل لـه عندما يتصرف بطريقة نشطة . وكنتيجة لما تقدم فإنه إذا كان من الممكن تأهيب صفة السلبية في الفلز عند اللزوم فإنه يكون لدينا طريقة فعالة للتصدي لعملية التآكل .

وقبل التمادي في دراسة السمات النظرية والعملية لصفة السلبية فلعله يكون من المفيد التعرض لبعض سوء الفهم الخاص بهذه الصفة . وأهمها أن الفلز الذي يملك صفة السلبية في وسط ما فإنه ليس من الضروري بأن يكون مالكاً لها في وسط آخر ، وأنه وعلى الرغم من اكتساب الفلز لصفة السلبية إلا أنه يكون مستمراً في عملية التآكل ولكن بمعدل صغير للغاية .

ومما تقدم يتضح أن السلبية لا تماثل التغطيات وذلك على الرغم أنه في



شكل (٤) الاستقطاب الخطي

معظم التطبيقات العملية تبدو كذلك . وهذه النقطة تكون ذات مغذي خاص بالنسبة لما يسمى بالمعالجات السلبية وهذه المعالجات تجري عادة للفولاذ غير القابل للصدأ . وهي تشمل غمر الفولاذ في محلول مؤكسد مثل محلول حامض النيتريك لفترة زمنية في حدود نصف ساعة . ويكون السبب الأساسي لهذه المعالجة (كما يعتقد عادة) ليس تكوين غشاء رقيق واق ولكن تنظيف سطح الفولاذ بإزالة التداخلات المتواجدة على سطحه وكذلك جسيمات الحديد . . . الخ والتي قد تؤثر كمراكز نشطة للتآكل أثناء خدمة المنشأ في المستقبل .

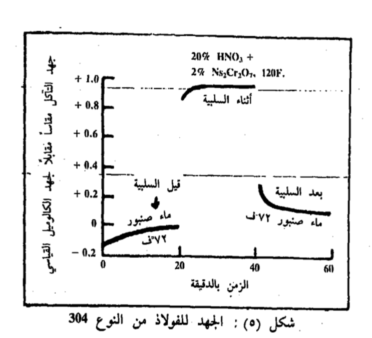
أما غشاء السلبية الذي يتواجد على سطح الفولاذ عندما يغمر في محلول حامض النيتريك فليس من الضروري أن يتواجد عندما ينقل هذا الفولاذ إلى وسط آخر (شكل رقم ٥) . وعلى ذلك تكون المعالجات السلبية مفيدة فقط في كونها تخلق على سطح الفلز ظروفاً من النظافة تجعل الفولاذ سهل الانقياد لاكتساب صفة السلبية في المستقبل أثناء خدمته . على أن الأمر في النهاية يتوقف على عما إذا كان الفلز قد تم الوصول به إلى حالة السلبية أم لا . وعلى الرغم من ذلك فإن سطح الفولاذ غير القابل للصدأ النظيف سوف يتمكن من اكساب نفسه صفة السلبية في الهواء وذلك بغض النظر عن عما إذا كان قد تلقى هذه المعالجات السلبية أم لا .

أما ميكانيكية اكتساب الفلز لصفة السلبية فلا زالت غير مفهومة بصورة جيدة ولكن النظر إليها على أنها غشاء رقيق (في حدود ٣٠ انجستروم من حيث السمك) يتكون على سطح الفلز يجعلها أقرب إلى التصور والفهم . وأما نتائج السلبية فإنه يمكن قياسها . وتفيد تلك القياسات في تقييم أداء السبائك المختلفة بل واستحداث سبائك جديدية . (ذلك أن نمو وتطور تفاعلات التآكل تعتمد على الاستقطاب الحادث لكل من الأنود والكاثود) . ولما كانت السلبية هي صفة أنودية لذلك نرى أنها بالتالي تعبر عن نفسها على

منحنى الاستقطاب الأنودي . ولكن الوصول إلى صفة السلبية يعتمد أيضاً على التفاعل الكاثودي .

والفلز الذي لا يملك صفة السلبية في وسط ما فإن منحنى الاستقطاب الأنودي له يتخذ الشكل المبين بالشكل رقم (٦ ـ أ) . أما إذا كان الفلز يملك صفة السلبية في هذا الوسط فإن منحنى الاستقطاب الأنودي الخاص به يتخذ الشكل المبين بالشكل رقم (٦ ـ ب) وفي هذا المنحنى يمكن رؤ ية مدى الجهد (AB) والذي يكون فيه الأنود على درجة عالية من الاستقطاب وهذا المدى يسمى بمدى السلبية . أما إذا عدنا الآن للحالة التي لا يملك فيها الفلز صفة السلبية (شكل رقم « ١ ») فإننا سوف نعيد تأكيد ما سبق ذكره .وهو أن تيار التآكل وبالتالي معدل حدوث التآكل يعتمد على التأثير المشترك لكل من منحنى الاستقطاب الأنودي والكاثودي معاً .

أما الشكل رقم (٧ ـ أ) فإنه يوضح نفس منحنى الاستقطاب الأنودي المبين في الشكل رقم (٦ ـ أ) ولكن تم اضافة إليه منحنيات استقطاب تمثل ثلاثة درجات مختلفة من الاستقطاب ومن هذا الشكل يتضح أن درجة الاستقطاب الحادثة على الكاثود تحدد تيار التآكل وبالتالي معدل التآكل . والآن دعنا ندرس تأثير منحنيات الاستقطاب الكاثودية السابقة مع منحنى الاستقطاب الأنودي لفلز يملك صفة السلبية وكما هو مبين بالشكل رقم (٧ ـ ب) . ومن هذا الشكل يمكن أن نرى وبوضوح أن قيمة تيار التآكل (وبالتالي معدل حـدوث التآكل) تعتمد إلى حد كبير على شكل وموضع منحنى الاستقطاب الكاثودي . فمثلاً في الحالة رقم (١) نجد . . أن التآكل نشط وأن معدل حدوثه يمثله تيار التآكل (Icorr) أي أن هذا الوضع يماثل الوضع رقم (١) في الشكل رقم (٧ ـ أ) . أما الحالة رقم (٣) فهي تمثل معدل صغير جداً للتآكل حيث تكون المادة في الصورة السلبية .



شكل (٥) : الجهد للفولاذ من النوع 304

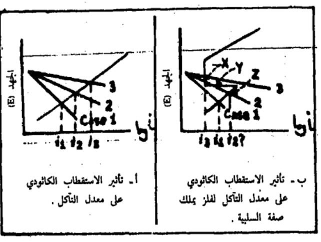
(E) الجهد
logi
كثافة التيار
أ ـ لا سلبية

(E) الجهد
B
A
logi
كثافة التيار
ب ـ السلبية

شكل (٦) : السلبية تغير من منحنى الاستقطاب الأنودي

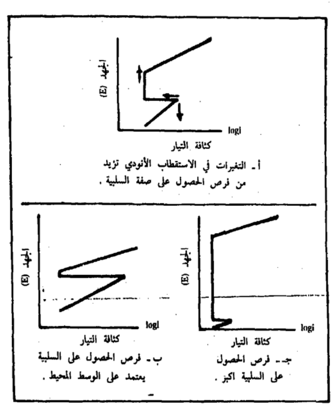
أما الحالة رقم (٢) في الشكل رقم (٧ ـ ب) فهي أكثر تعقيداً حيث يتقاطع كل من منحنى الاستقطاب الأنودي ومنحنى الاستقطاب الكاثودي مع بعضها البعض في ثلاث نقاط مختلفة هي (z, y, x) . وفي هذه الحالة يمكن أن يكون معدل التآكل صغيراً جداً وكما تمثله النقطة (x) ويمكن أن يكون

كبيراً جداً وكما تمثله النقطة (X). وهذه هي إحدى سيئات تلك الفلزات التي تملك صفة السلبية . إذ أن هذه الفلزات يمكن أن تتآكل بطريقة عنيفة كنتيجة لحدوث تغيير ضئيل في الظروف المحيطة بها . فعلى سبيل المثال فلز الحديد والذي يتصرف بطريقة سلبية في وجود حامض النيتريك يمكن أن يتآكل بقسوة إذا ما تم خدشه بواسطة مجس ما (فإنه وكنتيجة لذلك يتحرك من الموضع الممثل بالنقطة (x) إلى الموضع الممثل بالنقطة (z) في الشكل رقم (٧ ـ ب) .



شكل (٧) : الاستقطاب والسلبية تؤثر على قيمة تيار التآكل

وعلى ضوء ما تقدم فإن الحالة رقم ٢ في الشكل رقم (٧ ـ ب) هي حالة غير مرغوب فيها . أما الحالة رقم (٣) فهي تمثل الحالة المفضلة . أما الحالة رقم (١) فهي تمثل معدل عال للتآكل ولكنه معدل متوقع . وعلى ذلك تكون السبائك المثالية كمواد للإنشاء والتشييد هي تلك السبائك التي تزيد من فرص تواجد الحالة رقم (٣) . ومثل هذه الحالة يمكن الحصول عليها أيضاً وذلك بالتحكم في معدل استقطاب الكاثود أو بالتأكد من أن التفاعل الكاثودي يحدث غير منحنى استقطاب يتقاطع مع منحنى الاستقطاب الأنودي في المدى السلبي وأن يتفادى القمة النشطة .



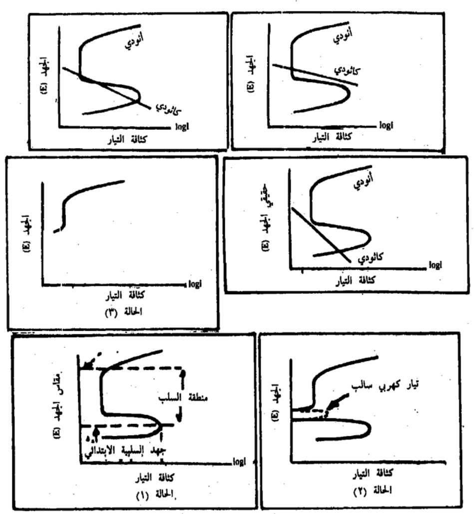
شكل (٨) : مدى الاستقطاب يؤثر على فرص الحصول على السلبية في الأوساط المختلفة

وهناك طريقة أخرى بديلة وربما تكون أكثر مرونة وهي تتمثل في زيادة فرص حدوث صفة السلبية وبالتالي تغيير شكل منحنى الاستقطاب الأنودي .

فبإعادة النظر إلى الشكل رقم (٧ ـ ب) فإننا يمكن أن نرى أنه لتفاعل كاثودي ما فإن فرص الوصول إلى حالة السلبية يمكن تحسينها كما هو مبين بالشكل رقم (٨) . وهذه التغييرات يمكن اجراؤ ها بإضافة عناصر للسبك مع الفلز الأصلي بكميات محددة ونوعيات معينة .

ويمكن لنا قياس منحنى الاستقطاب الأنودي للفلز تجريبياً وكما سبق توضيحه بالشكل رقم (٣) . أما لنتائج التغيرات التي تناولناها أعلاه فهي مبينة بالشكل رقم (٩) ومن هذا الشكل يمكن رؤ ية أن ما تم قياسه هو اتحاد بين كل من منحنى الاستقطاب الأنودي والكاثودي معاً . ويعد منحنى

الاستقطاب بالأنودي وبصورة عامة (إلا أنه ليس دائماً كذلك) مؤشر جيد للتصرفات الأنودية للفلز . أما البنود والتي تم مناقشتها على منحنى الاستقطاب الأنودي فنجدها موضحة بالحالة رقم (١) من الشكل رقم (٩) . ولعله من المفيد الآن الانتقال إلى كيفية قياس وتحديد منحنى الاستقطاب الأنودي .



شكل (٩) : مقارنة بين الاستقطاب الأنودي المقاس والاستقطاب الأنودي المتبقي

مثبت الجهد . . . . The Potentiostat :

يولد الفلز الذي يتآكل حراً جهداً بينه وبين المحلول الذي يحتوي

ايوناته . وباستخدام دائرة خارجية فإننا يمكن أن نغير من قيمة هذا الجهد وبالتالي تغير من معدل حدوث التآكل . أما مثبت الجهد فهو عبارة عن جهاز يستخدم في الدائرة الكهربية الخارجية ليفرض جهداً كهربياً ثابتاً أو ليغير من الجهد الكهربي الموجود على الفلز في الاتجاه المطلوب . ويوجد في شكل رقم (١٠) رسم تخطيطي له . أيضاً فإن مثبت الجهد يستطيع القيام بمهام أخرى ولكن أكثرها شيوعاً هو تحديد منحنى الاستقطاب الأنودي للفلزات . ويمكن تحديد منحنى الاستقطاب الأنودي باستخدام مثبت الجهد على النحو التالي :

١ ـ ينظف الفلز ثم يوضع في خلية الاستقطاب (مثل تلك المحددة في المواصفات القياسية الأمريكية رقم ASTM C5 - 69) .

٢ ـ يترك الفلز كي يصل إلى حالة التآكل العادي الحر وقد يتطلب ذلك عدة دقائق أو بضع ساعات .

٣ ـ يتم تغير جهد الفلز باستخدام الدائرة الكهربية الخارجية في الاتجاه النبيل (الموجب) بمعدل ٥٠ مللي فولت ويترك عند كل قيمة من قيم الجهد الجديد لفترة زمنية كافية للوصول إلى وضع توازن جديد وعادة يتطلب ذلك فترة زمنية مقدارها ٥ دقائق .

٤ ـ يقاس التيار المار في الدائرة الخارجية .

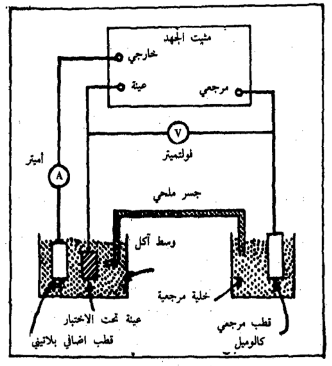
٥ ـ تكرر الخطوتين ٣ ، ٤ حتى يتم تغطية مدى الجهد المطلوب تغطيته .

وهناك طريقة بديلة أخرى وهي تتلخص في تغيير الجهد ببطء وبصفة مستمرة (عادة ١ فولت ساعة) في الاتجاه النبيل مع رصد قيم التيار المقابل لكل حالة بصفة دورية أو بصفة مستمرة . أما الطريقة المرحلية التي سبق الإشارة إليها فتسمى طريقة تثبيت الجهد الساكن . . (Potentiostatic method) بينما تسمى الطريقة الثانية والتي تتم فيها تغيير الجهد بصورة مستمرة بالطريقة الديناميكية . . (Potentiodynamic) .

وأحياناً يتم الحصول على جزء من منحنى الاستقطاب الكاثودي أي أن الاختيار يتم اجراؤه بداية من جهد كهربي أكثر سالبية من جهد التآكل . ومن الطبيعي أن يتوقف شكل منحنى الاستقطاب الكاثودي على ظروف اجراء الاختبار وبصفة خاصة على معدل تغيير الجهد الكهربي .

أما مثبت الجهد من ذلك النوع الذي يستخدم في قياسات معدل التآكل فإنه يتكلف من ٢٠٠٠ ـ ٤٠٠٠ دولار أمريكي . وأما تكاليف الأجهزة الاضافية الأخرى (مثل الفولتميتر والمحولات اللوغاريتيمية ـ والمسجلات x − y . . . الخ) . فإنها يمكن أن تزيد التكاليف إلى خمسة أضعاف التكاليف التي سبق الإشارة إليها .

ومثل هذه التحسينات والاضافات وتلك البيانات المبينة شكل رقم (٩) يمكن الحصول عليها باستخدام مثبت الجهد وعدد محدود من الأجهزة الاضافية .



شكل (١٠) : قياس الاستقطاب باستخدام مثبت الجهد

خامساً : قياس التآكل في الوحدات الصناعية التشغيليّة :

في معظم الحالات ، لكي نقترب أكثر من تفهم عملية التآكل ، فإننا نسمح بإجراءه بمعدل محسوب ، بجانب نتائج جاهزة لدينا تمكننا من التنبؤ به .

ويكون هذا ممكناً عن طريق تفهم نتائج الإختبارات التي تجري في المعمل أو الوحدة الصناعية التشغيلية ، إضافة إلى البيانات المنشورة من قبل في الدوريات العلمية .

وقبل اختيارنا لاختبار التآكل ، يكون من المهم تحديد السبب الذي من أجله نقوم بهذا الاختبار ، لأن ذلك سيزيد من فرص انتقاءنا لأفضل الطرق المتبعة في هذا الخصوص ، وتكون من المزايا في ذات الوقت إدراكنا لتلك الاختبارات التي لسنا في حاجة إليها .

أما الأسباب الرئيسية لقيامنا باختبار قياس التآكل فيمكن تلخيصها فيما يلي : -

(أ) التوصل إلى التآكل المنذر بالخطر ، كذلك التآكل الذي يحدث في الوحدات الصناعية . .

(ب) تقييم المواد من حيث المؤثرات البيئية عليها والاستفادة من هذا التقييم في الاستخدامات المستقبلية لهذه المواد .

(جـ) تقييم نوعية المواد المعينة المعروفة الخواص والتي لها سلوك معروف (وهل تم إجراء المعالجات الحرارية الصحيحة لها أم لا ؟) .

(د) دراسة ميكانيكية عملية التآكل .

وتنقسم اختبارات التآكل التي تناسب المتطلبات سالفة الذكر إلى ثلاث مجموعات : -

١ - الاختبارات الخدمية (الدورية) : وهي تلك الاختبارات التي تجري على الوحدات الصناعية أثناء التشغيل العادي لها ، أو التي تجري في ذات البيئة الطبيعية المحيطة بتلك الوحدات .

٢ - الاختبارات الخدمية المحاكية : وهي تلك الاختبارات التي نحاكي فيها ظروف تختلف عن ظروف الاستخدام المتوقعة . وتجري هذه الاختبارات بطرق سهلة ومبسطة ، ومثال ذلك اختبار الكأس الذي يجري في المعمل أو تلك الاختبارات التي تجري بصورة غير مباشرة كتلك التي تتم على الوحدات الصناعية التجريبية .

٣ - الاختبارات المعجَّلة : هي تلك الاختبارات التي ترتبط أو لا ترتبط فيها أوساط التآكل بظروف الخدمة المعينة أو ظروف الخدمة التي يعمل بها المنشأ .

أما الاختبارات المعجَّلة فتنقسم بدورها إلى ما يلي : -

(أ) اختبارات مراقبة الجودة : -

وغالبية هذه الاختبارات معجَّلة . وقد ترتبط هذه الاختبارات إرتباطاً محدوداً بالظروف التي تحيط بالمادة أثناء الخدمة ، إلا أن ميزة هذه الاختبارات أنه يكون بمقدورها في خلال عدة ساعات أو بضعة أيام اعطاء فكرة جيدة عن الظروف السطحية أو الميتالورجية والتي تكون متوقعة ، أو تلك الظروف الأخرى التي قد تعرض المادة للتهدم أثناء الخدمة بفعل التآكل .

(ب) إختبارات الانتقاء : -

ويكون من المفيد عند انتاج سبائك متطورة أو عند إجراء الاختبارات بصورة روتينية على المواد ، أن تحاط تلك المواد ببيئة مشابهة (وليس من

الضرورة أن تكون مماثلة) للبيئة المحيطة بها أثناء الخدمة المتوقعة . فمثلاً . . عند اختيار مواد التشييد والإنشاء المرشحة لصنع سيارة فإنه يمكن إجراء اختبار مدى تحملها للرطوبة المرتفعة أو للرذاذ الملحي . وبالمثل . . عند إجراء الاختبار لتلك المواد التي سوف تتعرض لظروف أكسدة قوية ، فإن اختبار الانتقاء لها يكون عن طريق تعريضها لمحلول مؤكسد قوي مثل حامض النيتريك .

(جـ) دراسة ميكانيكيات أو آليات التآكل : ـ

الاختبارات المحاكية المعجَّلة . . وفي هذا النوع من الاختبارات تشابه الظروف المحيطة بالاختبار تلك الظروف المتوقعة أثناء الخدمة ، إلا أن قيم المتغيرات يتم تغييرها بهدف تقليص زمن الاختبار الذي يؤدي إلى نفس درجة ونوع التآكل الذي يمكن له أن يحدث أثناء الخدمة .

فمثلاً . . يمكن زيادة درجة الحرارة لزيادة معدل التآكل دون التأثير على صور التآكل . ولكن نتائج مثل هذه الاختبارات يكون من الصعب تفسيرها .

(أ) إختبارات النقص في الوزن : ـ

تعد طريقة النقص في الوزن اختبار لقياس أو لتحديد معدل التآكل ، كما أنها من أكثر الطرق شيوعاً . وتتلخص الطريقة في تنظيف شريحة من المادة المراد إجراء الاختبار عليها ، ثم وزنها قبل تعريضها للوسط الآكل ، وزنها بعد تعريضها للوسط الآكل لفترة زمنية معلومة . أما الفرق في الوزن فهو عبارة عن مقدار المادة المتآكلة عبر المساحة السطحية للعينة وخلال الفترة الزمنية المحددة .

ومن هذه البيانات يمكن تحديد معدل التآكل من المعادلة الآتية : ـ

$$R = \frac{KW}{ATD}$$

حيث (R) هو معدل التآكل ـ أما (K) فهو مقدار ثابت ـ و (T) هو الزمن لأقرب جزء من المائة جزء من الساعة ـ و (W) هو مقدار النقص في الوزن بالمليجرام مقربة لأقرب ملليجرام (تصحح هذه القيمة عند حدوث أي نقص في الوزن أثناء تنظيف الشريحة) ـ و (A) هي المساحة السطحية لأقرب واحد من مائة من السنتيمتر المربع ـ و (D) فهي تمثل الكثافة مقدرة بالجرام لكل سنتيمتر مكعب . .

وهناك العديد من الوحدات التي تستخدم للتعبير عن معدل التآكل (R) ـ وباستخدام وحدات مختلفة لكل من الزمن والمساحة السطحية ومقدار النقص في الوزن والكثافة ، فإن معدل التآكل المحسوب يمكن الحصول عليه بالعديد من الوحدات مع استخدام القيم المناسبة للثابت (K) وكما هو مبين في الجدول رقم (١) .

ويمكن لتلك الثوابت أيضاً أن تستخدم لتحويل قيم معدلات التآكل من وحدات إلى وحدات أخرى . فمثلاً . . لتحويل معدل التآكل بالوحدات (X) إلى معدل التآكل بالوحدات (Y) فإننا نضرب قيمة معدل التآكل في المعامل (K_Y / K_X) .

فمثلاً . . لمعدل التآكل والذي مقداره 15 MPY ـ فإننا يمكن تحديد قيمته بالوحدات pm / sec فيكون الحل كالآتي : ـ

$$15 \left(\frac{2.78 \times 10^4}{3.45 \times 10^4}\right) = \underline{12}.1 \text{ pm / sec.}$$

أما معدل التآكل ، فيقاس بصورة عامة في الولايات المتحدة بالوحدات ميل / سنة ، ولتحويلها إلى الوحدات الأخرى يستعان بالجدول رقم (١) .

* العينات المستخدمة في الاختبارات وطرق تعليقها : ـ

لا يوجد هناك شكل أو حجم قياسي للعينات المستخدمة في اختبارات

التآكل . ولكنها على العموم يجب أن يتراوح وزنها من ١٠ إلى ٥٠ جرام . وتفضل تلك العينات التي تكون نسبة المساحة السطحية إلى الكتلة لها مرتفعة . ومن الأشكال الشائعة الاستخدام هي الأقراص المستديرة بقطر يساوي ١ ½ بوصة وسمك ١/٨ بوصة ، أو الشرائح المربعة أو المستطيلة . أما طرق إعداد السطح المعرض لاختبار التآكل فإنها تتوقف على الهدف الذي من أجله يجري ذلك الاختبار . ولكن ، عموماً ، تستخدم ماكينة التلميع أو الصقل باستخدام أسنان زاوية رقم ١٢٠ . كما يجب ألّا تكون حواف شرائح الاختبار قد عرِّضت لقوى قص بحيث تكون خالية من الاجهادات في تلك المواضع . أيضاً فإنها يجب أن تكون خالية من القشور أو الترسبات على سطحها والتي يمكن أن تنتج كنتيجة للمعالجات الحرارية (هذا إذا لم تكن هذه العملية جزء من الاختبار نفسه) . ويفضل أن تكون العينة مميزة بطريقة ما كالترقيم وخلافه .

أما أكثر الطرق شيوعاً في تعليق تلك العينات أثناء عملية الاختبار فإننا نجدها موضحة في الشكل رقم (١) . وعند إجراء الاختبارات في موقع العمل ، فإنه يشاع استخدام حوامل عينات الاختبار التي تثبت العينات جيداً في مواضعها وتُعزلها عن بعضها البعض كما تعزلها عن الإناء نفسه الذي سوف يجري فيه الاختبار . ويكون استخدام مثل هذه الحوامل أفضل بتعليقها باستخدام الأسلاك أو المقابض البلاستيكية ، لأن الأخيرة كثيراً ما تتسبب في فقد العينات وانتقالها من مواضعها أثناء إجراء الاختبار . وهذا يسبب تواجد صعوبة في مقارنة النتائج التي تحصل عليها مع نتائج العينات الأخرى لاختبارات سابقة .

وتجري اختبارات التآكل على عينات معلقة في الوسط الآكل وكما هو مبين في الشكل (١) . وعند تقييم مادة للتطبيقات في عمليات الانتقال الحراري ، فإن هذه الطريقة تكون مفيدة تماماً لأن سطح الفلز المسخن يكون عند درجة حرارية أعلى من تلك الخاصة بصلب الوسط الآكل . ومن ثم

يكون معدل التآكل تحت هذه الظروف أعلى من نظيرة الذي يحدث لتلك العينات المعلقة في المحلول . ولذا ، فإن هناك طرق خاصة لاختبارات معدل التآكل تحت ظروف الانتقال الحراري . ومن هذه الطرق تلك الموضحة بالشكل رقم (٢) .

ويجب أن يكون معلوماً عند إجراء اختبارات النقص في الوزن ، أنه لا يجب النظر إلى العينة الاختبارية نظرة سطحية عن طريق أخذ معدلات التآكل بالقيم المحسوبة من الاختبار مباشرة . ولكن يجب فحص العينة بعناية ، (ويفضل أن يجري الفحص بمجهر مكبر من ١٠ إلى ١٥ مرة) ، وذلك قبل الانتقال من الاختبار على العينة إلى اختبار آخر ، بعد تنظيف شريحة الاختبار . كما يجب البحث عن دليل لتواجد التآكل الموضعي ، قبل تآكل التنقر ، التآكل عبر حدود الحبيبات ، التآكل التشققي الاجهادي (ويكون الأخير أكثر وضوحاً حول العلامات التي تضعها على العينة للتعرف عليها) . في حالة التأكد من تواجد التآكل الموضعي ، فإن ذلك سوف يقلل من تركيزنا على التآكل المتجانس، الناتج من اختبارات النقص في الوزن. وبالتالي، يتطلب الأمر اقتراح طرق جديدة أخرى للاختبار . كما أنه يجب علينا الاشارة إلى أن الفحص الجيد للعينات يزيد من فرص كشف النوعيات المختلفة للتآكل .

التآكل الموضعي : -

تعتبر عملية قياس التآكل الموضعي من عمليات القياس الصعبة . وفيما يلي سنناقش بعض الطرق المستخدمة في دراسة التآكل التنقري وتآكل الشقوق والتآكل الجلفاني .

وتعتمد الطريقة المستخدمة في إكتشاف التآكل عبر حدود الحبيبات على عمق هذا التآكل عند مهاجمة المادة الآكلة . ويصبح من الضروري القيام بعملية الاعداد الميتالوغرافي للعينة (أي الإعداد للعينة كما لو كانت ستفحص

بالمجهر ميتالورجياً) وصقلها وفحصها مجهرياً ، ذلك حتى نتأكد من غياب أي عيوب يمكن أن تتواجد في العينة وقد لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة . وعندما تحدث عملية التآكل على سطح العينة الاختبارية عبر الحدود فيما بين الحبيبات ، فإن هذه الحبيبات تتخلع من مواضعها وتتركها . . ويمكن اكتشاف هذه المرحلة باستخدام تكبير منخفض (من ١٠ - ٢٠ X) وأحياناً يمكن رؤيتها بالعين المجردة ، وذلك إذا كان حجم الحبيبات كبيراً . وسوف تبدو العينة التي تعرضت لهجوم عنيف من الوسط الآكل بسطح يأخذ شكل حبيبات السكر نتيجة لرحيل الحبيبات عن مواضعها .

ويمكن استخدام قياسات النقص في الوزن لتقييم عملية التآكل فيما بين الحبيبات . ولكن هذه الطريقة لا تعد كافية لدراسة هذا النوع من التآكل لأن كمية الفلز المذابة فيما بين الحبيبات تكون صغيرة جداً ، وذلك على الرغم من العمق الكبير الذي يمكن أن تصل إليه المادة الآكلة . لكن طريقة النقص في الوزن تصبح ذات أهمية عندما تنخلع الحبيبات بكاملها وترحل عن سطح العينة متساقطة بعيداً عنها . أيضاً . . يمكن قياس معدل التآكل فيما بين الحبيبات عن طريق قياس المقاومة الكهربية .

وتعد اختبارات التآكل التنقري من الاختبارات النصف كمية ، حيث يتم فيها تقدير معدل التآكل وذلك عن طريق الفحص بالنظر المجرد (أو على الأكثر ، بتكبير ١٥ X) وذلك عن طريق تعيين عدد وحجم وشكل وموضع النقر . وغالباً ما تجري أيضاً قياسات التغير في الوزن مع هذا الاختبار . ويعد هذا تناولاً جيداً لأنه في بعض الأحيان لا يكون تآكل التنقر مرئياً في الإختبار الذي يتم فيه التكبير المحدود لسطح العينة . ولذلك يتطلب الأمر فحص السطح فحصاً جيداً . وتساعد طريقة قياسات النقص في الوزن في ذلك ، وتظهر أيضاً الحاجة إلى الاختبار المجهري .

وتمكننا عملية الدمج بين طريقة النقص في الوزن وإحصاء عدد النقر من عمل حساباتنا على أساس النقص في الوزن لكل نقرة . وتصبح هذه

الطريقة ذات معنى إذا كانت جميع النقر بنفس الحجم تقريباً . ومن وجهة النظر العملية ، يعتبر عمق التنقر في العادة ذا مغزى هام . وتعتبر الطرق الكهروكيميائية التي تقيس المقاومة عند التنقر ، من الطرق المفيدة في عمليات تطوير السبائك وأعمال المقارنة فيما بينها والتي ناقشناها من قبل وهو ما سنناقشه أيضاً تحت بند الاستقطاب الخطي فيما بعد .

وفي حالة التآكل التنقري والتآكل الجلفاني يكون من الضروري تجهيز العينات المعدة للاختبار تجهيزاً خاصاً . والعديد من هذه التجهيزات نجدها موضحة بالشكل رقم (٣) وعادة يكون التقييم في هذه الحالة تقديراً نوعياً ، إلا أنه يمكننا عمل قياسات النقص في الوزن .

(ب) طرق قياسات المقاومة الكهربية : ـ

إذا كانت العينة المعدة لإجراء اختبار التآكل عليها تتخذ شكل السلك أو الشريحة فإن المقاومة الكهربية لتلك العينة تزداد ، عندما يقلل التآكل من مساحة مقطع العينة . وبناء على ذلك يجري قياس دوري أو مستمر لقياس المقاومة بين طرفي العينة ، وذلك بهدف مراقبة عملية التآكل وليس بغرض قياس المقاومة الكهربية . ويجب أن يكون معلوماً أن قياس المقاومة الكهربية لا دخل له بعملية التآكل الكهروكيميائي الحادث للعينة . ويجدر الاشارة هنا إلى أننا نقوم بقياس خاصية إجمالية تعتمد على مساحة مقطع العينة . لهذا يجب علينا ألا نخلط بين هذه الطريقة وطريقة تحديد استقطاب المقاومة والتي سوف نبينها فيما بعد .

وفيما يلي نورد مميزات طريقة قياس المقاومة الكهربائية : ـ

١ ـ إمكانية إجراء قياس التآكل دون الحاجة إلى مراقبة أو رفع العينة الاختبارية .

٢ ـ الاختبار يمكن إجراؤه بسرعة لا تتجاوز بضع دقائق . وهذه

الطريقة تمكننا من إكتشاف الزيادة في معدل التآكل الفجائية بطريقة سريعة . وحينئذ ، نتمكن (في بعض الحالات) من تعديل العملية التي لدينا للإقلال من عملية التآكل .

٣ ـ إمكانية استخدام هذه الطريقة في مراقبة العملية التي لدينا ، كي نتبين (متى تمت التفاعلات) عما إذا كانت عملية التآكل تعتمد على مرحلة من مراحل التفاعل .

٤ ـ هذه الطريقة لا تحتاج أن يكون الوسط الآكل اليكتروليتا (وهي لا تتطلب أن يكون الوسط الآكل سائلاً) .

٥ ـ هذه الطريقة يمكنها إكتشاف معدلات التآكل المنخفضة ، التي قد تتطلب وقتاً طويلاً لكي تكتشف بطرق قياسات النقص في الوزن .

٦ ـ توافر الأجهزة الاختبارية الخاصة بهذه الطريقة تجارياً .

وفيما يلي نورد القيود التي تحد من استخدامنا لهذه الطريقة : ـ

١ ـ عادة ما يقتصر استخدام هذه الطريقة على قياس معدل التآكل المتجانس فقط ، وذلك على الرغم من أنها تستخدم بنجاح في اختبار التآكل الذي يتم عبر حدود حبيبات الفلز .

٢ ـ عادة ما يكون من الصعب اعداد عينات الاختبار في هذه الطريقة على صور خلاف الصورة الشرائحية العادية المستخدمة وقد تتخذ شكل مجسات تشترى جاهزة .

٣ ـ قد تعطي هذه الطريقة نتائج مضللة ، عندما تترسب رواسب موصلة للكهرباء على سطح العينة .

(جـ) الاختبارات الكهروكيميائية : ـ

تفيدنا طرق الاختبار الكهروكيميائية في العمل داخل المعامل ،

خصوصاً عند دراسة ميكانيكية عملية التآكل ، وعند إجراء الدراسات الخاصة بتطوير السبائك . وتفيدنا هذه الطرق أيضاً في القياسات الخاصة بتآكل الوحدات الصناعية التشغيلية كما سنرى فيما بعد .

وتفيد طرق قياس الاستقطاب الخطي (أو استقطاب المقاومة) لتحديد معدل التآكل خلال دقيقة واحدة دون عمل آية قياسات مسبقة . وتعتبر هذه الطريقة الآن (والتي تم إكتشافها في منتصف عام ١٩٥٠ وتطورت في مجملها خلال الأعوام الخمسة السابقة) من أوسع الطرق المستخدمة لمراقبة التآكل داخل الوحدات الصناعية التشغيلية . وتتوافر تجارياً أجهزة القياس أو التسجيل ، التي يعطي بعضها قراءات مباشرة (أو قراءات شبه مستمرة ، إذا أردنا ذلك) لمعدل التآكل بوحدة المللي بوصة في السنة .

وتعتمد هذه الطريقة على التآكل الذي يحدث بكونه ذو طبيعة كهروكيميائية . وقد تم مناقشة هذه الطريقة في مقال سابق إلا أنه يمكن أن نورد ملخصها فيما يلي : -

(أ) ويتم في هذه الطريقة قياس كمية التيار الخارجي الذي يجب تسليطه على العينة لنغير من قيمة جهد التآكل (وذلك عندما يحدث التآكل بصورة حرة) بما مقداره عدة مللي فولتات (عادة ١٠ مللي فولت) . ويرتبط هذا التيار بتيار التآكل ، وبالتالي فإنه يرتبط بمعدل تآكل العينة . وإذا تآكل الفلز سريعاً ، فسوف نحتاج إلى تيار خارجي كبير لتغيير جهد العينة والعكس صحيح . وسنقوم بمناقشة أجهزة القياس المختلفة المتوافرة تجارياً ، بالإضافة إلى استخداماتها ومميزاتها .

(ب) يتكون نظام القياس من أربعة عناصر أساسية والتي يوضحها لنا شكل رقم (٤) : -

١ - الأقطاب : للقياس والمقارنة ، في بعض الحالات توجد أقطاب إضافية .

٢ ـ مجس : لـربط الأقطاب التي تتعرض لفعل المادة الآكلة الموجودة داخل الوعاء المحتوي للوسط الآكل بأسلاك .

٣ ـ أسلاك توصيل الكهرباء : وهذه تربط بين المجس ومصدر التيار الكهربي ولوحة أجهزة القياس . وقد تتراوح أطوال مثل هذه الأسلاك من بضعة أقدام إلى عدة أميال .

٤ ـ نظام التحكم : يتكون من مصدر للتيار الكهربي (بطاريات) ، أميتر ، فولتميتر ، لوحة لأجهزة القياس ، . . . الخ .

ويمكن أن يكون للأجهزة الموجودة في السوق إما ثنائية الأقطاب أو ثلاثية الأقطاب . كما توجد نماذج مختلفة للنظام المحتوى على ثلاثة أقطاب . ويعتمد استخدام مثل هذه الأجهزة على أنظمة الأقطاب التي ورد ذكرها بصورة كبيرة . لهذا سوف نقوم بمناقشة هذه الأنظمة كل على حدة بشيء من التفصيل .

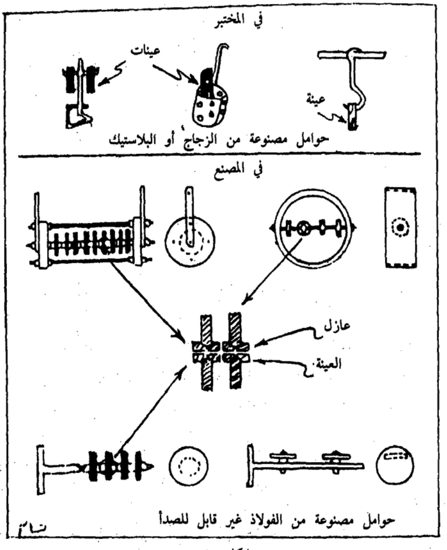
* الأنظمة ذات القطبين : ـ

في حالة الأنظمة ذات القطبين والمبينة بالشكل رقم (٤ ـ أ) يتم تطبيق جهد منخفض عبر القطبين (حوالي ٢٠ مللي فولت) بين القطبين . وهذا الجهد يعمل على زيادة النشاط الأنودي على أحد القطبين ، بينما تطبق حماية كاثودية محدودة على القطب الآخر . ويتسبب فرق الجهد بين القطبين في سريان تيار صغير يمر في المحلول يمكننا قياسه . حيث يتناسب هذا التيار مع تيار التآكل (ومعدل التآكل) للتآكل الحر الخاص بالعينة المأخوذة محط الدراسة .

وإذا اتخذنا من هذا التيار كمقياس لمعدل التآكل فإننا نحصل على نتائج غير دقيقة لسببين هما : ـ

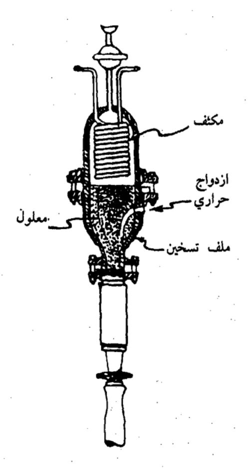
١ ـ يجب أن تكون قيمة التيار بالقدر الذي يمكنها من التغلب على

مقاومة المحلول الموجود بين القطبين . فإذا كانت هذه المقاومة عالية ، فإنها تعمل على خفض التيار المار ، مما يظهر لنا معدل تآكل أقل من المعدل الحقيقي له . إلا أنه يمكننا السماح بهذا (إذا علمنا المقاومة التقريبية للمادة الآكلة) إذا توفرت لدينا الرسومات البيانية الخاصة بالمعايرة ، التي عادة ما تزود بها أجهزة القياس المستخدمة في هذا النظام .



شكل (١)

طرق تعليق العينات لاجراء اختبارات التآكل تبين كيفية عزلها من بعضها



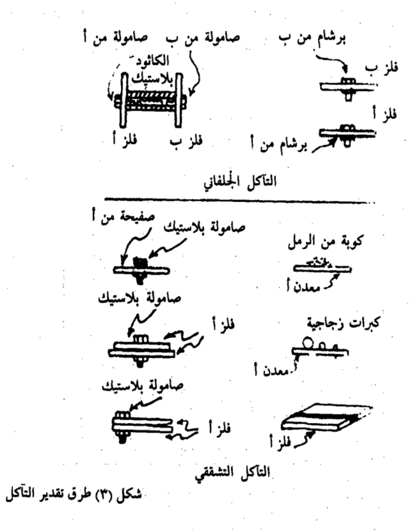
شكل (٢) اختبار التآكل في وحدات التبادل الحراري

٢ ـ يجري هذا الاختبار تحت فرض ينص على : أنه لا يوجد فرق جهد بين القطبين عندما تتم عملية التآكل بصورة حرة وطليقة ، وقد يكون الأمر غير ذلك . وللتغلب على هذه الصعوبة فإن القطبية للجهد المسلط يجب عكسها مع قياس التيار المار . على أن يؤخذ متوسط القراءتين ويحدد منه معدل التآكل من الرسومات البيانية الخاصة بذلك .

** الأنظمة ذات الأقطاب الثلاثة : ـ

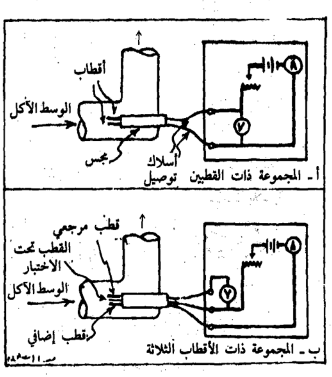
ونجد توضيحاً لمثل هذا النوع من الأنظمة بالشكل رقم (٤ ـ ب) .

وفي هذا النوع من الأنظمة فإن عدم الدقة في قياس قيمة تيار التآكل والتي سبق مناقشتها في النظام السابق يمكن تقليلها الآن إلى أدنى حد ممكن . وفي هذه الطريقة يستخدم تيار كهربي من دائرة إضافية تعمل على انتاج فرق جهد (حوالي ١٠ مللي فولت) بين العينة الاختبارية وقطباً مرجعياً يتآكل تآكل حر ويكون هذا القطب من نفس المادة الخاصة بالعينة تحت الاختبار ويعد سطحه تماماً كالعينة المأخوذة موضوع الاختبار . ولا يمكننا ذلك من التغلب على الصعوبة الثانية والتي ورد ذكرها في الأنظمة ذات القطبين . ومن ثم يكون من الضروري عكس قطبية الأقطاب للسماح بأي فرق في الجهد يتواجد بين العينة الاختبارية والقطب المرجعي عندما يتآكل بصورة حرة .

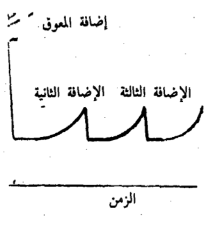


شكل (٣) طرق تقدير التآكل

وقد ساعد التحسين في الأنظمة ذات الأقطاب الثلاثة في تجنب عدم الدقة والتي يتسبب فيها السبب الثاني في الأنظمة ذات القطبين . وذلك عن طريق تزويد هذا النظام ببداية للقياس (صفر) يمكن التحكم فيه وضبطه في دائرة قياس الجهد بحيث أن أي فرق في الجهد بين العينة الاختبارية والقطب المرجعي يمكن لحظياً تجاوزه وذلك قبل إجراء القياسات . وعلى ذلك فعندما يسلط تيار كهربي لتوليد فرق في الجهـد مقداره ١٠ مللي فولت فإن هذا الفولت يكون مقدار التغير في الجهد الكهربي الفعلي للعينة المأخوذة موضوع الاختبار . وعلى ذلك فإن أي فرق في الجهد بين القطب المرجعي والعينة الاختبارية يمكن قياسه إذا ما أريد ذلك . وهذه الأجهزة توضح (وتسجل إذا كان ذلك مطلوباً) معدل التآكل بالوحدات المقدرة بـ مللي بوصة في السنة . ويجب استخدام عينات ذات أحجام مختلفة بما يتناسب والسبائك المختلفة ذات الخواص الكهروكيميائية المختلفة بما يتناسب وميل تافل .



شكل (٤) المجموعات المستخدمة في الاستقطاب الخطي



شكل (٥) تأثير إضافة معوق

* التطبيقات : -

تستخدم طريقة الاستقطاب الخطي لتقييم معدل التآكل في المعمل والمصنع ، ولو أن الأخيرة هي التي تستحوذ على الاهتمام الأكبر . وقبل القيام بقياس معدل التآكل ، فإنه من الضروري السماح للتفاعل الخاص بعملية التآكل بأن يصل إلى مرحلة الاتزان . وقد يستغرق ذلك عدة دقائق أو بضع ساعات ، وبالتالي يكون من الممكن عمل قياسات الاستقطاب على فترات أو مراحل . وعلى العموم ، سوف يتطلب القياس تسليط تيار كهربي لعدة دقائق .

ومن التطبيقات العديدة التي تستخدم هذه الطريقة مصافي البترول ووحدات معالجة وتبريد المياه ووحدات تحميض زيت البترول وأثناء دورات التنظيف الكيماوي . وتكون هذه الطريقة مفيدة عند دراسة تأثير المعوقات (بمعنى : أي معوق يمكن أن يستخدم وبأي نسبة يجب استخدامه وكيف تضاف ومتى يجب اضافتها) . وكمثال لتوضيح مدى حساسية هذه الطريقة نجدها موضحة بالشكل رقم (٥) .

وعلى الرغم من أن الإهتمام الأساسي لهذه الطريقة هو التآكل

المتجانس لكنه يمكن أن يستخدم لتقدير مدى قابلية واستعداد الفلز للتآكل الموضعي (مثل تآكل التنقر) . ويحدث التآكل التنقري عندما لا يكون هناك توزيعاً منتظماً للمساحات الأنودية والكاثودية عبر المساحة المعرضة لعملية التآكل (وهذا يعني أن التآكل التنقري يحدث دائماً عند الأنودات المعزولة كهربياً) . ويجب أن يكون معلوماً أنه كلما تواجد قطبين يتآكلان بحرية ويملكان جهدين كهربيين مختلفين في نفس الوسط الآكل فإن ذلك يعني أن هناك توزيعاً غير متجانساً للمساحات الأنودية ، وأن هناك تآكل تنقري وشيك الحدوث ـ وهذا الفرق في الجهد يمكن تحسسه بكل أنواع الأقطاب التي ورد ذكرها في هذا المقال ـ وكلما إزداد الفرق في الجهد بين قطبين متقاربين يتآكلان بحرية كلما ازداد احتمال حدوث التآكل التنقري على هذين القطبين . ولقد تم تحقيق بعض النجاح باكتشاف احتمال حدوث التآكل التنقري بهذه الطريقة إلا أنها تتطلب الخبرة للتعرف على مدى صلاحيتها ومدى تطبيقها .

تملك طريقة تحديد معدل التآكل باستخدام طريقة الاستقطاب الخطي المحاسن والمساوىء المدرجة بالجدول رقم (٢) . ومن هذا الجدول نجد أن محاسن هذه الطريقة قد فاقت إلى حد كبير عيوبها. مما أدى إلى الاهتمام بهذه الطريقة في السنوات الأخيرة . وليس معنى ذلك أنه يمكن القول بأن هذه الطريقة كاملة تماماً وأنها مناسبة لكل الحالات . لأن ذلك يتطلب الإلمام بأماكن وضع المجسات وكيفية تفسير النتائج التي يتم الحصول عليها ، ومن المتوقع مزيد من التطور للمجسات وأجهزة القياس التي تعطي قراءات مباشرة وواضحة تحدد وجود التآكل الموضعي في المستقبل القريب .

جدول رقم (٢)

قياسات معدل التآكل بطريقة الإستقطاب الخطي

المزايا : -

١ - يمكن قياس معدل التآكل لحظياً عند أي لحظة وبمجرد الوصول إلى حالة الاتزان .

٢ - لا يتطلب ذلك رفع العينة المأخوذة تحت الاختبار من موضعها ولكن يمكن ربط أطراف جهاز القياس بها وهي في موضعها .

٣ - التغيرات التي يمكن أن تحدث في عملية التآكل يمكن تتبعها لأن معدل التآكل يقاس في أي لحظة وعند أي زمن .

٤ - يمكن قياس معدلات التآكل المنخفضة الأقل من ١ مم بوصة / سنة ومعدلات التآكل المرتفعة التي تزيد عن ١٠٠٠ مللي بوصة / سنة .

٥ - يمكن قراءة القياسات وتسجيلها مباشرة .

٦ - الأجهزة المطلوبة للقياسات متوافرة تجارياً .

المساوىء : -

١ - لا بد أن يكون الوسط الآكل إلكتروليتاً سائل ولا تكون هذه الطريقة مناسبة في حالة الغازات أو السوائل ذات التوصيل الكهربي المنخفض وذلك لأن المجموعة ذات الأقطاب الثلاثة تتطلب مقاومة نوعية أقل من $١٠^{٤}$ أوم / سم . بينما المجموعة ذات القطبين تتطلب مقاومة نوعية أقل من $١٠^{٦}$ أوم / سم .

٢ - يحسب معدل التآكل من المعادلة الآتية : -

$$R = K \triangle I$$

حيث (K) تتغير مع الزمن مما يؤدي إلى الوقوع في الأخطاء ، كما أن (K) تختلف من مادة لأخرى وهذا يوجب استخدام مخططات للمعايرة باستخدام عينات ذات أحجام مختلفة ومن مواد مختلفة .

٣ ـ يمكن تحديد معدل التآكل المتجانس بهذه الطريقة وذلك على الرغم من أن تقدير التآكل الموضعي والتنبؤ به ما زال محل البحث والتطور .

٤ ـ عمليات التدوير للأقطاب ونواتج عمليات التآكل أشياء يجب تجنبها .

٥ ـ يجب اختيار مواضع الأقطاب بعناية بحيث أنه في حالة الأوساط الآكلة الجارية ، فإنه يجب أن يستظل قطب بظل قطب آخر ، كما يجب التأكد من غمر الأقطاب تماماً في السائل مع تجنب استخدام نتائج ثم الحصول عليها من مجسات تعمل في مناطق معينة من الوحدة الصناعية لتقدير الحالة أو الوضع في مناطق أخرى من الوحدة الصناعية .

سادساً : التآكل الإجهادي :

يحظى تشقق الفلزات والسبائك نتيجة للإجهاد عند الوصلات وفعل الوسط الآكل باهتمام المهندسين في كافة الصناعات الكيماوية . أما سمات التآكل التشققي الإجهادي فلقد تم مناقشتها في مقال سابق من هذه السلسلة وأما طرق تجنب هذه المشكلة فسوف نوردها في مقال لاحق وفي هذا المقال سوف نهتم بالطرق المختلفة التي تجري لاختبار مدى استعداد الفلزات والسبائك للتآكل التشققي الإجهادي وكيفية تفسير النتائج التي يتم الحصول عليها من هذه الاختبارات التفسير العلمي السليم . ومعظم الاختبارات التي سوف نوردها فيما يلي يمكن إجراؤ ها في كل من المختبر والمصنع إلا أن بعضاً منها يكون أنسب في أحدهما عن الآخر . أما الأوساط الآكلة المستخدمة في حالة التآكل التشققي الإجهادي فيمكن تصنيفها بنفس الطريقة وكما ورد في

مقال سابق أي : اختبارات تجري أثناء الخدمة ، اختبارات تجري تحت ظروف مماثلة للظروف التي يخدم فيها الفلز ، الاختبارات المعجلة . وعادة يتسبب وجود الإجهاد المخزون في جعل اختبارات التآكل الإجهادي معجلة بطبيعتها . وبالإضافة إلى ذلك فإن هناك أنواع عديدة من العينات التي يمكن استخدامها في هذه الإختبارات . وبعضاً من هذه الأشكال يمكن رؤ يتها في الشكل رقم (١) وهي في الحالة المجهدة وذلك أثناء تعرضها للبيئة الآكلة .

أما العينات المعدة للاختبار فيمكن تصنيفها إلى قسمين رئيسيين : العينات الملساء ، العينات المحزوزة أو العينات المشققة سلفاً وهناك شروط أخرى يجب إجراؤ ها لتوضيح طرق تطبيق الإجهاد على هذه العينات . فمثلاً هناك اختبارات الاجهاد الثابت (شكل (١) أ ، ب ، جـ ، د ، ذ ، ص) وفيها يتناقص الإجهاد المسلط كلما نما الشق من حيث الحجم وهناك اختبارات الحمل الثابت شكل (١) هـ ، ف ، ك وفيها نجد أن قيمة الإجهاد المسلط تزداد كلما نما الشق من حيث الحجم . أيضاً يكون من الممكن الإقتراب من حالة الإجهاد الثابت وكما هو مبين في الشكل (١) و .

ومن الناحية التاريخية فإن العينات المتخذة لانحناء على شكل الحرف (U) تعد أوسع العينات استخداماً في الصناعات الكيماوية . وعادة يكون من السهل تشغيل وتشكيل هذه العينات كما أن تطبيق الإجهاد عليها لا يحتاج إلى أجهزة معقدة للقياس وتلك العينات الملساء ذات المحتوى العالي من الإجهاد، ربما تمثل أقصى الظروف التي تتعرض لها مثل هذه العينـات وتكون النتائج التي يتم الحصول عليها مع مثل هذه العينات تكون من النوع النصف كمي .

والإختبارات من أجل التآكل التشققي الإجهادي مع العينات الملساء تتطلب تعريض عدة عينات (خمسة على سبيل المثال) لأي ظروف محددة من الإجهاد . ويتم فحص هذه العينات على فترات بواسطة (العين المجردة أو

بتكبير يصل من عشرة إلى عشرين مرة) لدراسة السطح والشقوق المتولدة عليه . وهناك طريقة بديلة لفحص هذه العينات وهي تتلخص في سحبها على فترات زمنية معينة وفحصها بإجراء الاختبارات الاتلافية عليها ويتطلب ذلك قطع مقطع وصقله وفحصه مجهرياً عند تكبير يصل إلى خمسمائة . وقد يتطلب الفحص قياس النقص في بعض الخواص الميكانيكية للعينة ومقارنتها بعينة أخرى تم إجهادها لنفس الفترة الزمنية ولكن لم يتم تعريضها لفعل الوسط الآكل .

وهناك مشكلتان تواجه اختبارات التآكل التشققي الإجهادي هما :

١ ـ أن معظم نتائج هذه الاختبارات لا يمكن استعادة نتائجها بدرجة عالية من الدقة ومن ثم يكون من الضروري إجراء مثل هذه الاختبارات على العديد من العينات حتى يمكن الوصول إلى نتائج يمكن الاعتماد عليها وقد يبدو ذلك أمراً مزعجاً ولكن يمكن تفهمه إلى حد ما نظراً إلى أن ظروف تولد الشقوق تكون إلى حد كبير نوعية فمثلاً الظروف الميتالورجية للسبيكة وحالة الاجهاد وظروف التآكل الحرجة المحيطة بالعينة كل ذلك جميعه يجب أن يكون متكاتفاً معاً لكي تتولد الشقوق .

٢ ـ الفترات الزمنية الطويلة التي تقتضيها مثل هذه الاختبارات فقد تتطلب عدة سنين لكي تبدأ الشقوق في النمو إلى الحجم الذي يجعل منها مرئية .

وعبر سنين طويلة تطلبت هذه المشاكل زيادة الجهود للتعجيل بالاختبارات وذلك عن طريق استخدام العينات المحززة . ويغير تواجد الحز في تركيز الاجهاد المطبق وفي توليد إجهاد ثلاثي المحاور . ونظراً لأن الحز يفيد في تولد الشقوق عند نقطة محددة فإن ذلك يجعل عملية الفحص بالتركيز عند هذه النقطة أكثر سهولة . ومنذ منتصف عام ١٩٦٠ فإن استخدام العينات المحززة قد تمدد إلى استخدام العينات المشققة سلفاً . وهذه العينات تملك

شقوق رفيعة بها وذلك قبل إجراء اختبار التآكل التشققي الاجهادي عليهـا ، وفي هذه الحالة يقاس مدى استعداد هذه الشقوق للنمو والتشعب في وجود الوسط الآكل . وفي السنوات الأخيرة فإن العينات المسبق تشقيقها قد لاقت إهتماماً كبيراً وسوف تستمر على ذلك . وذلك على الرغم من أنها لا زالت قيد البحوث المختبرية فإن نتائج الاختبارات عليهـا قد أفادت إلى حد كبير في العديد من التصميمات الهندسية كما أن تطبيق نتائج البحوث عليها قد أفاد في تكوين سبائك جديدة لم تكن معروفة من قبل .

وفي التطبيقات العملية فإن العينات السابق تشقيقها تفيد في دراسة السبائك ذات المتانة العالية . وهناك بيانات تم الحصول عليها للفولاذ ذو المتانة العالية وكذلك للفولاذ غير القابل للصدأ والتيتانيوم وسبائك الألومنيوم .

أما الميكانيكية التي تستخدم على أساسها العينات السابق تشقيقها فهي أن التآكل التشققي الإجهادي يحدث على مرحلتيـن : (١) بداية التشقق ، (٢) ونمو الشقوق . وعلى ضوء ما تقدم يكون الهدف من استخدام العينات السابـق تشقيقها هو الحد من الزمن اللازم لبداية عملية التشقق والتركيز فقط على نمو الشقوق . ويكون هذا التناول مضبوطاً إلى حد ما لأن كل التركيب البنائي للفلزيات يحتوي على عيوب وعلى ذلك يكون من غير الواقعي التعامل دائماً مع عينات ذات سطوح ملساء خالية من العيوب .

والطريقة العامة لتجهيز العينات السابق تشقيقها هو عمل حز في العينة باستخدام الماكينة ثم اتعاب العينة عند الحز وحتى يظهر شق بعمق قصير (حوالي $\frac{1}{٨}$ بوصة) . وعند تطبيق اجهاد لفتح هذا الشق أو الصدع فإنه يولد اجهـاد قوتـه (K) عنـد حـافـة الشق . وكلما زاد عمق الشق كلما زادت قـوة الإجهاد المتولدة عند حافته لنفس الإجهاد المطبق . وعلى فرض أن العينة

كانت واقعة تحت ظروف اجهاد مستوى فإن شدة أو قوة الإجهاد يمكن حسابها من المعادلة العامة التالية :

$$K = \frac{MY\sqrt{a}}{BW^2}$$

حيث :

K = هي شدة أو قوة الإجهاد .

M = عزم الإنحناء .

B = سمك العينة .

W = ارتفاع العينة .

Y = دالة كثيرة الحدود في $\frac{a}{w}$.

ويتطلب الإجهاد المستوى عينات كبيرة تستخدم على صورة كابولي أو عتب وتوضع تحت الإختبار .

والشكلين رقم ٢ ـ أ ، ٢ ـ ب يوضحان نوعية الشقوق التي يمكن الحصول عليها (في الهواء) عندما يتم إجهاد العينات السابق تشقيقها إلى مرحلة الانهيار . والعينة الممثلة بالشكل رقم ٢ ـ أ تعرضت لإجهاد مستوى أما العينة الممثلة بالشكل رقم ٢ ـ ب فلم تتعرض لذلك . ويمكن ملاحظة في هذه الحالة شواهد الإنهيار الطيع (شفاه القص) عند حروف العينة .

وبعد اجهاد العينة إلى إجهاد شدته K_{IX} وهي تلك الشدة للإجهاد اللازمة لتشقق العينة في الهواء الجاف تجهد عينة أخرى إلى شدة اجهاد أقل من K_{IX} (ولتكن إلى ٩٠٪ من قيمة K_{IX}) في وجود الوسط الآكل المأخوذ تحت الدراسة وتستبقى العينة تحت هذه الظروف . (وعادة تختبر عينتين أو ثلاثة في الهواء الجاف) . والآن إذا كانت العينة عرضة للتآكل التشققي الإجهادي في الوسط الآكل المأخوذ محط الاختبار فإن شدة اجهاد أقل من

القيمة K_{IX} تكون كافية لتفريخ الشقوق . ومن ثم يؤدي ذلك إلى إطالة الشق بالعينة . وبما أن الحمل ثابت لم يتغير فإن شدة الاجهاد وعند حافة الشق تزداد . وعادة ينمو الشق الناتج عن التآكل الإجهادي إلى الحد الذي يؤدي إلى وصول قيمة شدة الاجهاد عند حافة الشق إلى القيمة K_{IX} . وعندما يحدث ذلك فإن المادة تحت الشق تنهار بالتأثير الميكانيكي . في الشكل رقم ٢ ـ جـ نجد هناك موضحاً سطح عينة أنهار بفعل التآكل التشققي الإجهادي .

وعادة تعاد التجارب عدة مرات مع استخدام إجهادات ذات شدة مختلفة لتغطية المدى وحتى الوصول إلى شدة الإجهاد والتي لا تؤدي إلى ظهور أي تشقق خلال الزمن المخصص للاختبار والذي عادة ما يكون عدة مئات من الساعات كما أنه أحياناً ما يصل إلى ألوف منها وتسمى أقل شدة للإجهاد اللازم لظهور الشقوق بشدة الإجهاد اللازمة للدخول في عملية التشقق إذ قبلها تكون عملية حدوث التآكل التشققي الإجهادي غير ممكنة وابتداءاً منها يكون حدوث عملية التآكل التشققي الإجهادي ممكناً . ويشار إلى شدة الاجهاد التي فيما دونها يصبح التآكل التشققي الإجهادي غير ممكناً بالرمز K_{ISCC} . وفي الشكل رقم (٣) نجد هناك العلاقة بين شدة الإجهاد اللازم لبداية التشقق والزمن اللازم لحدوث الانهيار لثلاثة مواد مختلفة .

وعادة ما تحتاج إلى عدة عينات (عشرة مثلاً) للحصول على منحنى كالمبين بالشكل رقم (٣) .

تفسير النتائج :

١ ـ تكون المادة مقاومة نسبياً للتآكل التشققي الإجهادي إذا ما تحملت ٩٠٪ من شدة الإجهاد الذي يؤدي إلى الانهيار في الهواء (مع وجودها في الوسط الآكل) دون أن تعاني من التآكل التشققي الإجهادي .

٢ - كلما انخفضت قيمة K_{ISCC} كلما كانت مادة الانشاء والتشييد المأخوذة تحت الاختبار أكثر عرضة للتآكل التشققي الإجهادي عند وجودها في وسط آكل مشابه للوسط الآكل المأخوذ موضع الدراسة .

كذلك فإن ميل المنحنى الذي يحدد العلاقة بين K_{IX} ، K_{ISCC} يمكن أن يكون مهماً . فعلى سبيل المثال السبيكة (أ) في الشكل رقم (٤) فمن الواضح أنها أكثر مقاومة للتآكل التشققي الاجهادي عن السبيكة (ب) . كذلك فإن السبيكة (جـ) تعاني من التآكل التشققي الإجهادي مثل السبيكة (ب) إلا أن معدل نمو الشقوق في حالة السبيكة (ب) يكون أقل . وقد تكون هذه ميـزة في السبيكة (ب) لأن الفحص المنتظم سوف يؤدي إلى اكتشاف الشقوق وقبل حدوث الانهيار التام للمادة .

ومن الميزات المهمة للعينات السابق تشقيقها أن تلك الشقوق والتي لا يمكن رؤيتها على السطوح الملساء يمكن الآن دراستها بسهولة . كذلك فإن العينات السابق تشقيقها تعطي نتائج يمكن استبعادها كما أن هذه النتائج يمكن ربطها بسهولة مع النتائج التي يمكن الحصول عليها من العينات الملساء . ونجد ذلك موضحاً بالجدول رقم ١ للفولاذ غير القابل للصدأ عال المتانة [Custom 455] . ومن هذا الجدول يمكن ملاحظة أنه لكل من العينات الملساء (والتي تم اجراء عملية انحناء لها على شكل الحرف u) وتلك التي تم تشقيقها مسبقاً فإن هناك ميل لزيادة المقاومة ضد التآكل التشققي الإجهادي مع رفع درجة حرارة التعتيق أو الأزمان (Aging) . كذلك يمكن ملاحظة أن الاختبار مع استخدام العينات السابق تشقيقها يعد اختباراً قاسياً إذ أنه يمكن أن يؤدي إلى انهيار العينات المقدمة عند ١٠٠٠°ف بينما لا يحدث ذلك مع العينات الملساء والتي تم اجراء عملية انحناء لها على شكل الحرف u .

الجدول رقم (١)

المقاومة ضد التآكل التشققي الإجهادي
لسبيكة الفولاذ غير القابل للصدأ عال المتانة (السبيكة Custom 455)

ظروف التعتيق
درجة الحرارة
٩٠٠°ف لمدة ٤ ساعات

الاجهاد المطبق لتوليد
٠,٢٪ خضوع
٢٥٠٠٠٠ باوند
على البوصة المربعة

العينات المشكلة
على شكل u

العينات السابق تشقيقها

ظروف التعتيق[1]	الإجهاد المطبق لتوليد ٠,٢٪ خضوع « كيلوباوند / البوصة المربعة »	العينات المشكلة على شكل ـ U[2] مع الرش بكلوريد الصوديوم عند ٩٥°ف ، لمدة : « يوم »	العينات السابق تشقيقها المتخذة لشكل كابولي ، مغمورة في محلول يحتوي على ٣,٥٪ كلوريد صوديوم « كيلوباوند / البوصة المربعة » .
٩٠٠°ف ، ٤ ساعة	٢٥٠	٤ ، ١٤١ ، ٤٦٣ ، △[3] ، △	٣٠
٩٥٠°ف ، ٤ ساعة	٢٣٠	٣ ، △ ، △ ، △ ، △	٦٠
١٠٠٠°ف ، ٤ ساعة	٢٠٠	△ ، △ ، △ ، △	٩٠

(١) الفلز مخمَّر عند ١٥٠٠°ف . قبل التعتيق .
(٢) العينات المشكلة على شكل ـ U لشريحة سمكها ١ / ٨ بوصة .
(٣) △ = لم يحدث انهيار .

استخدام بيانات التآكل الإجهادي : -

لعله من المهم الآن طرح سؤال وهو هل اختبارات العينات السابق تشقيقها هو اختباراً قاسياً إذ أن هذه الظروف لا يعم تواجدها عند التطبيق العملي لمواد الإنشاء والتشييد ؟ ونجيب على ذلك بأنه من المحتمل ألا يكون الأمر كذلك إذا تم تفسير البيانات التي يتم الحصول عليها من هذه الاختبارات بحكمة وروية فمن المعروف أن العيوب تتواجد في كافة المنشآت الهندسية وذلك كنتيجة أن العمليات الميكانيكية (وكما هو الحال أثناء عمليات اللحام أو كنتيجة لتعب مواد الإنشاء لطول فترات الخدمة) أو قد تكون لأسباب كيماوية (كنتيجة لفعل التآكل التنقري) . ولما كانت كافة الإنشاءات الهندسية (مما تقدم) تحتوي على العديد من العيوب فإنه يكون من المناسب دراسة مواد الإنشاء والتشييد هذه في وجود هذه العيوب وأثناء نموها بفعل التآكل التشققي الإجهادي .

ويجب أن يكون معلوماً أنه كلما تعاظم العيب فإن شدة الإجهاد المتسببة به سوف تكون أكبر . وسوف يقودنا هذا إلى تحسين الاستخدام لنتائج العينات السابق تشقيقها خصوصاً بالنسبة لقيم (K_{ISCC}) وبينما توضح البيانات المعطاة بالجدول رقم (١) أنه كلما زادت درجة حرارة التعتيق لسبيكة الفولاذ رقم 455 كلما زادت مقاومته للتشقق فإنه من الأكثر إفادة ربط قيم (K_{ISCC}) مع متانة الخضوع .

وفي الشكل رقم (5) نجد العلاقة بين قيم (K_{ISCC}) ومتانة الخضوع للعديد من السبائك ذات المتانة العالية ولثلاثة أحجام مختلفة من الشقوق . فإذا كانت قيم (K_{ISCC}) ومتانة الخضوع للمواد تتواجد أعلى خط عيوب معين فإن هذا العيب سوف لا ينمو إذا ما تواجد في المادة على صورة تآكل اجهادي تشققي . وعلى العموم فإن قيمة K_{ISCC} تتناقص كلما زادت متانة الخضوع ومعنى ذلك أنه كلما كانت السبيكة أكثر متانة كلما كان لديها استعداد أكبر في

اتجاه التآكل التشققي الإجهادي .

ومن الممكن أيضاً ربط قيم (K_{ISCC}) مع مكانة الخضوع مع حجم الحز المتواجد في السبيكة . فإذا فرضنا أن الحز طويل ورفيع وأنه تم تطبيق اجهادات تقارب اجهاد الخضوع فإنه يمكننا تحديد ظروف حدوث التآكل التشققي الإجهادي . وذلك لأن الشق أو الشرخ يمكن له أن ينمو إذا زاد طوله عن قيمة حرجه معينة يشار إليها بالرمز a_{Crit} وهذه القيمة يمكن حسابها من المعادلة التالية :

$$a_{Crit} = 0.2 \ (K_{ISCC} / O_{ys})^2$$

ولقيم مختارة لحجم الشقوق أو العيوب فإنه يمكن حل هذه المعادلة . وبعض النتائج نجدها موقعة في الشكل رقم (٥) . فمثلاً عند متانة خضوع تساوي ٢٠٠ (أي مائتي الف باوند على البوصة المربعة) وكما هو الحال بالنسبة للفولاذ قابل للصدأ من النوع (455) يعد مناسباً عندما يصل طول الشق أو العيب إلى ٠,٠١ بوصة . وعلى النقيض من ذلك فإن الفولاذ من النوع AISI4340 سوف لا يكون في المستوى المطلوب وكما هو موضع من الرسومات المتواجدة بالشكل رقم (٥) . أيضاً فإنه يمكن لنا أن نرى بوضوح أنه عند اجهاد الخضوع هذا فإن تواجد عيب يصل حجمه إلى 0.1 بوصة يمكن له أن ينمو في جميع السبائك بواسطة التآكل التشققي الإجهادي . ويمكن قياس حجم العيوب باستخدام الاختبارات الااتلافية على سبيل المثال .

اما مزايا وعيوب الاختبارات التي تستخدم العينات السابق تشقيقها فنجدها موضحة بالجدول رقم (٢) . لكنه على العموم وكخلاصة لذلك الجدول فإن الاختبارات للعينات السابق تشقيقها له مكانته في تقييم مقاومة المواد في مجابهة التآكل التشققي الإجهادي للمواد عالية المتانة . فهي تعطي نتائج أدق ومعلومات أكثر من تلك الاختبارات التي تستخدم العينات

الملساء . وهناك الكثير من طرق الاختبارات الأخرى والتي لا زالت في مرحلة التطور حتى الآن . ويمكن لنا أن نتوقع لها المزيد من التطور في المستقبل . كما يجب لنا ملاحظة أن استخدام العينات السابق تشقيقها يمكن أن يؤثر في اتجاه التآكل كما أنه يمكن أن يركز الاجهاد . . أيضاً يجب الإشارة أن الشق يمكن اعتباره شرخ وأن ظروف الوسط الآكل عند حرف الشق تختلف تماماً عنها في صلب الوسط الآكل .

جدول رقم (٢)

اختبارات العينات السابق تشقيقها

المزايا :

- تعطي نتائج كمية .
- تعطي نتائج يمكن استعادتها .
- يمكن تطبيقها على المواد ذات المقاومة العالية للتآكل التشققي الاجهادي .
- تعد اختبارات تحتاج إلى وقت قصير نسبياً .
- تستخدم اصطلاحات شائعة التداول بالنسبة للمهندسين .

عيوبها والاحتياطات منها :

- تعد جديدة نسبياً ولم تتطور بعد .
- العينات كبيرة ومكلفة بالنسبة للعينات الملساء .
- عادة تستخدم للمواد عالية المتانة .
- تعطي نتائج قد يساء استخدامها .

الاختبارات التآكلية للمواد الملحومة :

ونبدأ دراستنا لهذا الموضوع بطرح السؤال التالي : ما هي المشاكل التي يمكن أن نواجهها عند اجراء الاختبار التآكلي على عتبة ملحومة ؟

فالأجسام الملحومة وكما هو مبين بالشكل رقم ٦ ـ أ تتآكل تآكلاً متجانساً عبر السطح كله . ويعني ذلك أن اللحام سوف يتصرف بنفس الطريقة الذي يتصرف بها الفلز الملحوم . وفي بعض الأحيان نجد أن اللحام يكون عرضة لأنواع مختلفة من المهاجمة الموضعية (شكل رقم ٦) . وبطبيعة الحال فإن هناك اكثر من نوع واحد من أنواع التآكل المختلفة والممثلة بالشكل رقم ٦ يمكن أن يحدث على نفس العينة .

اما اسباب حدوث التآكل الموضعي في اللحام أو بالقرب منه فيمكن أن تعزى إلى : أ ـ التغيرات المتالورجية التي يمكن أن تحدث نتيجة لحرارة اللحام . ب ـ تكون خلايا تآكل حلفانية بين اللحام والفلز الأصلي ويرجع السبب في ذلك أنه قد يكون للحام تركيب كيماوي مختلفة عن المادة الملحومة أو قد يرجع إلى اختلاف التركيب البنائي بين اللحام والفلز الأصلي .

والآن إذا حدث تآكل موضعي وكما هو مبين بالشكل رقم ٦ ـ د ، ٦ ـ هـ فإن استخدام طريقة النقص في الوزن كاختبار تآكلي سوف يعطي نتائج مضللة . ويرجع السبب في ذلك إلى أن اجمالي النقص في الوزن سوف يكون صغيراً وكما هو مبين بالشكل رقم ٦ ـ هـ على سبيل المثال . أيضاً إذا تم ايجاد المتوسط للفقد في الوزن هذا عبر المساحة السطحية الكلية فإن معدل التآكل الظاهري سوف يكون صغيراً وذلك على الرغم من أن التآكل عند اللحام قد يكون عنيفاً .

ويجب التأكيد على أن امعان النظر في العينات الملحومة والتي تجري عليها الاختبارات التآكلية يكون في غاية الأهمية . وتجري الاختبارات التآكلية للعينات الملحومة بواحدة أو أكثر من الطرق الثلاث التالية :

١ ـ العين المجردة .

٢ ـ بتكبير السطح تكبيراً محدوداً مثلاً من عشرة إلى عشرين مرة .

٣ ـ اعداد السطح وصقله للفحص المجهري للتكبير العالي لفحص وقياس نوع التآكل وعمقه .

أما مدى كفاءة الفحوصات التي تجري بعد الاختبارات التآكلية (خصوصاً تلك التي تجري بالعين المجردة أو بالتكبير المنخفض ، فإنها تعتمد إلى حد كبير على مدى التجهيز لسطح العينة والذي تم اجراؤه قبل اجراء اختبار التآكل . وتكون الفحوصات والتي يستخدم فيها التكبير المنخفض اكثر سهولة إذا كان لدينا السطح وقد سبق تجهيزه بحيث يكون املساً . اما احدى طرق اختبار اللحام من ذلك النوع المبين بالشكل رقم ٦ ـ أ فهـو يتلخص في اجراء عملية برد اللحام مع الفلز الأصلي ثم اجراء عملية صنفرة له بالدرجات ١٢٠ ، ٤٠٠ ، ٦٠٠ . وأحياناً نجري هذه العملية على وجه واحد من أوجه العينة الملحومة وفي منطقة صغيرة فقط بالقدر الذي يسمح بفحصها في هذا المكان .

أيضاً يجب الاشارة إلى أن مقدار الفلز الأصلي المتداخل مع مادة اللحام يكون بالغ الأهمية . والآن إذا ما استخدمنا طريقة النقص في الوزن كاختبار تآكلي فإن فرص اكتشاف التآكل الموضعي (شكل ٦ ـ د ، ٦ ـ و) سوف تتحسن إذا تمكنا من جعل كمية الفلز الأصلي المتداخلة مع اللحام أقل ما يمكن اثناء عملية اللحام . وعلى الرغم من ذلك فإن الكثير من العناية . أن تؤخذ في الاعتبار من أن المناطق التي تعرضت لتسخين شديد أثناء اللحام لم تنس (شكل ٦ ـ و) . وعادة تبلغ العينة المأخوذة للاختبار التآكلي من حيث الحجم $\frac{1}{8}$ بوصة من حيث السمك على أن تشمل بوصة من اللحام ومعها من $\frac{1}{2}$ إلى بوصة من الفلز الأصلي من على كل جانب .

وهناك عامل آخر يؤثر على مقدار الفلز الأصلي المأخوذ في عينه الاختبار التآكلي وهو امكانية حدوث تآكل جلفاني . فمثلاً إذا كان هناك امكانية حدوث تآكل جلفاني بين الفلز الأصلي واللحام فإن مقدار هذا التآكل الجلفاني سوف يعتمد على المساحات النسبية لكل من الفلز الأصلي واللحام . فإذا كان اللحام يتصرف بطريقة انوذية بالنسبة للفلز الأصلي (أي يكون ميله للتآكل أعلى) فإن معدل التآكل للحام سوف يزداد مع زيادة مساحة الفلز الأصلي (المساحة الكاثودية) بالنسبة لمساحة اللحام . وعليه فإن مثل ذلك اللحام سوف يتآكل بمعدل اكبر إذا ما تواجد في خزانات كبيرة عن معدل تآكله في العينة المجهزة لاجراء الاختبار التآكلي عليها .

وسوف يشمل أي اختبار تآكلي ثلاث خطوات : أولاً : تجهيز العينة ثانياً : تعريض العينة للوسط الآكل ثالثاً : تقييم التآكل الحادث للعينة التي اجرى عليها الاختبار .

الأكسدة عند درجات الحرارة العالية : ـ

معظم المعلومات التي وردت في الجزء الأول من هذا المقال كانت عن التآكل في الأوساط السائلة . وهناك نوع آخر من التآكل شائع الحدوث وهو الأكسدة . ومقصود الأكسدة هنا هو التفاعل مع الغازات عند درجات الحرارة العالية (والتي تفوق على سبيل المثال ٦٠٠ إلى ٧٠٠° ف) . وليس من الضروري أن تكون هذه الغازات هي الاكسوجين فقط وسوف يشمل مفهوم الأكسدة هنا كل من السلفدة والكرنبة . . . . إلى الخ أيضاً .

وتستخدم طريقة التغير في الوزن على عينات التآكل في هذه الحالة بطريقة مماثلة لتلك التي أشرنا إليها في الاختبارات ذات الأوساط الآكلة السائلة . أيضاً فإن تجهيز السطح يكون بالغ الأهمية تماماً كما كان في الاختبارات ذات الأوساط الآكلة السائلة . إلا أن الشكل الهندسي للعينة في

حالة اختبارات الأكسدة يكون اكثر أهمية . فمثلاً يمكن للحواف الحادة للعينة أن تؤثر على مدى التصاق الأكسيد المتكون بالعينة .

وعلى الرغم من أن ما يقاس في حالة اختبارات التآكل في الأوساط الآكلة السائلة هو مقدار النقص في الوزن ، فإن ما يقاس في حالة اختبارات الأكسدة هو مقدار الزيادة في الوزن نتيجة الأكسيد المتكون . وهذه الزيادة في الوزن للعينة الموضوعة تحت اختبار الأكسدة يمكن أن تعطي معلومات مفيدة وذلك شريطة ألا يفقد أي قدر من الأكسيد أثناء نقل العينة للوزن . وفي الاختبارات التي يراد بها قياس معدل الأكسدة في المصنع فإن الأكثر شيوعاً هو إزالة الأكسيد من على سطح العينة المؤكسدة ثم حساب معدل الأكسدة بطريقة مماثلة لتلك التي كانت تستخدم في حالة قياس معدل التآكل في الأوساط السائلة .

ومن الملاحظ أن اختبارات الأكسدة تتطلب زمناً أطول من اختبارات قياس معدل التآكل في الأوساط السائلة ولعل السبب في ذلك يرجع إلى أن معدل الأكسدة بطيئاً أو أنه بطيء لأنه يحتاج إلى زمن أطول لكي يصل إلى معدل ثابت للأكسدة . ويجب أن يكون مفهوماً أن الدورات الحرارية اثناء تشغيل المصنع يكون لها دور كبير في تحديد معدل الأكسدة . كذلك فإن معدل التمدد للأكاسيد عادة يكون مختلف عن معدل التمدد للفلز الأصلي ولعل هذا عامل من ضمن عوامل أخرى تؤدي إلى تحول الأكسيد إلى صورة قشور وانتزاع الأكسيد من على السطح مما يؤدي إلى تعرض سطح جديد لفعل الأكسدة . وعادة يتأكسد السطح الفلزي الجديد بمعدل اكبر من السطح الفلزي المغطى بطبقة الأكسيد . وعادة يتم فحص الأكسيد بواسطة العين المجردة أو المجهر الضوئي أو المجهر الألكتروني وكذلك يجري تحليل للأكسيد المتكون لمعرفة تركيبه .

طرق أخرى : -

وتشمل هذه الطرق كل الاختبارات اللااتلافية (مثل الاختبارات باستخدام الموجات فوق السمعية، باستخدام التيارات الدوامية، باستخـدام موجات الراديو) ومثل هذه الاختبارات وعلى الرغم من شيوع استخدامها في تحديد مدى جودة الانشاء والتشييد الا أنها يمكن أن تستخدم ايضاً كاختبارات لفحص التآكل الحادث في المصانع . فهذه الاختبارات لها القدرة لتحسس التآكل الموضعي مثل التآكل التنقري والتآكل التشققي الاجهادي ولذلك قبل أن يستفحل أمرها إلى حد بعيد .

وعند تجميع التأثيرات الممكنة للتغيرات الحادثة في العُملية أو عندما نكون بصدد دراسة الانهيار بسبب التآكل فإننا نعود مرة أخرى إلى البيانات الخاصة بنا وتلك المنشورة في الدوريات العلمية بهذا الخصوص . لأنه من المفيد تجميع أكبر قدر ممكن من المعلومات حول الموضوع الذي نحن بصدد دراسته . وفي جدول رقم ٣ هناك قائمة للتأكيد على العناصر التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار أثناء اجراء هذا النوع من اختبارات التآكل . أما تأثير العوامل البيئية الأخرى مثل درجة الحرارة وسرعة الوسط الآكل فسوف نتناولها بالدراسة في مقال لاحق .

جدول رقم (٣)

العناصر التي يجب التأكد من تناولها بالدراسة في اختبارات التآكل

المادة :

- الاسم والدرجة .
- التحليل الكيماوي .
- الشكل الموجودة عليه أصلاً (سيقان ـ الواح ـ انابيب) .

- الحالة الميتالورجية (كالمعالجات الحرارية - التشكيل على البارد) .

العينة :

- الشكل والحجم .
- طريقة تجهيز السطح .
- طريقة التنظيف السابقة لعملية اجراء الاختبار .

التعريض للوسط الآكل :

- اسم الوسط الآكل وتركيبه . وإذا كان تركيب الوسط الآكل كنسبة مئوية فيجب ذكر هل هذه النسبة المئوية بالوزن أم بالحجم .
- حجم الوسط الآكل .
- درجة حرارة الوسط الآكل .
- ضغط الوسط الآكل .
- درجة التقليب للوسط الآكل .
- الرقم الهيدروجيني للوسط الآكل .
- زمن الاختبار وعدد مرات تغيير الوسط الآكل .
- نوع حامل العينة .
- مدى التغير في درجة الحرارة اثناء الاختبار .

التقييم :

- وصف لنواتج التآكل .
- طريقة التنظيف بعد اجراء الاختبار .

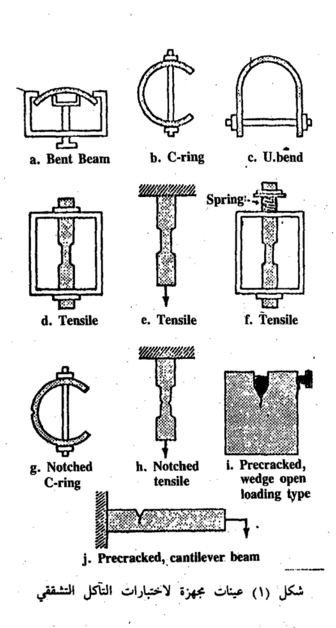
- معدل حدوث التآكل .
- مظهر التآكل الحادث .
- هل يوجد أي تآكل موضعي مثل التآكل التنقري أو التآكل التشققي . . . الخ .

استخدام بيانات التآكل :

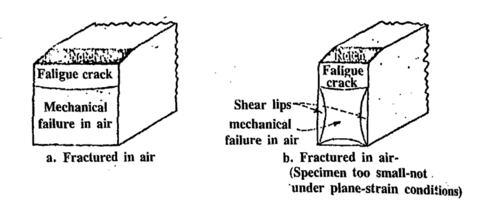
* كن حذراً في استخدام نتائج اختبارات التآكل لمجموعة من الظروف على تطبيقات تبدو مماثلة . فمثلاً لا يمكن أخذ المسألة على النحو التالي بما أنه ليس لدى نتائج أو بيانات عن معدل حدوث التآكل في وجود كبريتات الصوديوم فيمكن أخذها على أنها مشابهة لمعدل حدوث التآكل في وجود كبيريتد الصوديوم . لأن ذلك يؤدي إلى مشاكل كبيرة . كذلك يجب التأكيد على أنه لا توجد سبيكة شديدة المقاومة للتآكل في جميع الأوساط فإن لكل سبيكة مقاومة للتآكل في أوساط محددة ولذلك يجب باستمرار تحديد مواصفات الوسط الآكل .

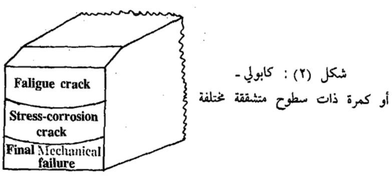
* كن حذراً في ألا تكون جامداً فتستخدم أقصى معدل للتآكل . فإنه في الكثير من التطبيقات يكون معدل التآكل أقل من ٢٤ ملي بوصة في السنة يكون كافياً بينما معدل التآكل الأعلى من ذلك لا يكون مرغوباً فيه . ولذلك فإن استخدام هذا الرقم في بعض اختبارات الجودة والنوعية قد اكتسب شيوعاً متزايداً . ولكنه يستخدم فقط كمساعد ويجب على المهندس الجيد أن يفكر في كيفية الحصول على معدل التآكل لظروف التشغيل الخاصة بمادته وحسب فترة الحياة التشغيلية التي يريدها لمادته . فمثلاً لخزان تحليل فإن خطافات التعليق يمكن أن تصنع من سيقان قطرها ٥ بوصة ولهذه فإن معدل للتآكل عال يصل إلى ٦٠ ملي بوصة في السنة قد يكون اكثر اقتصاداً من استخدام مواد أكثر مقاومة لفعل التآكل . وإذا ما تواجد في نفس الخزان

ملف مستوى مصنوع من لوح سمكه ٠,٠٢ بوصة موضوع في نفس الخزان فإن معدل للتآكل في الحدود ٦٠ ملي بوصة في السنة أو حتى ٢٤ ملي بوصة في السنة سوف يكون خطيراً وفي مثل هذه الحالة يجب ألا يزيد معدل التآكل عن ٥ ملي بوصة في السنة ويجب أن يراعي ذلك عند اختيار مواد الانشاء والتشييد لهذا الملف .

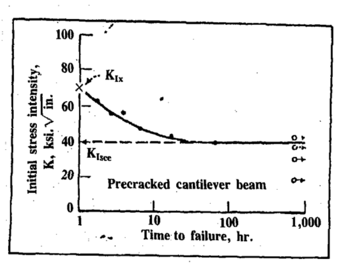


شكل (١) عينات مجهزة لاختبارات التآكل التشققي

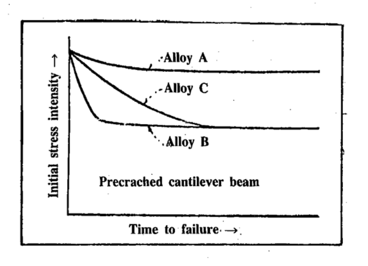




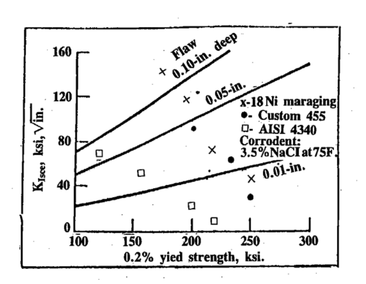
شكل (٢) : كابولي -
أو كمرة ذات سطوح متشققة مختلفة



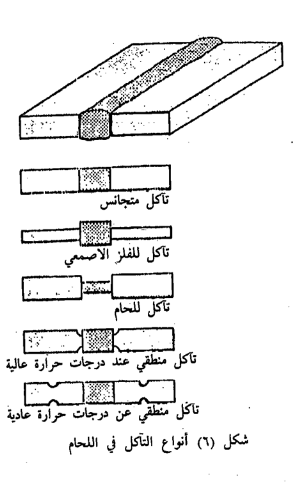
شكل (٣) : بيانات التآكل التشققي


Alloy A
Alloy C
Alloy B
Initial stress intensity →
Precrached cantilever beam
Time to failure →

شكل (٤)


Flaw
0.10-in. deep
0.05-in.
0.01-in.
x-18 Ni maraging
•- Custom 455
□- AISI 4340
Corrodent:
3.5%NaCI at75F
K_Iscc, ksi, √in.
160
120
80
40
0
100
150
200
250
300
0.2% yied strength, ksi.

شكل (٥)



شكل (٦) أنواع التآكل في اللحام

السيطرة على التآكل

أولاً ـ السيطرة على العمليات الانتاجية للحد من التآكل :

يمكن تحقيق الكثير من الوفر في تكاليف الانتاج عن طريق تقليص معدل حدوث التآكل الذي يحدث نتيجة لفعل الكيماويات وتغير الخواص الطبيعية للمتغيرات والظروف الموجودة داخل الخط الانتاجي .

هناك أربع طرق مختلفة للتغلب على التآكل وهي : ـ

١ ـ السيطرة على المتغيرات الخاصة بالعملية الانتاجية .

٢ ـ التصميم الهندسي الجيد .

٣ ـ بتطبيق الحمايات في مجابهة التآكل .

٤ ـ بالاختبار الجيد لمواد الانشاء والتشييد .

ويمكن استخدام كل هذه الطرق في آن واحد في المصانع الكيماوية . وسنتعرض خلال هذه الدراسة لكيفية التحكم في معدل التآكل عن طريق التحكم في المتغيرات المؤثرة في العملية الانتاجية . وفي الجدول رقم (١) نجد بعض المتغيرات العامة والتي تؤثر في عملية التآكل وسوف نتناول كل منها على حدة بالتفصيل .

ـ تركيز المكون الرئيسي :

يزداد معدل التآكل لأي مادة عادة مع زيادة تركيز الوسط الأكل . وفي الشكل رقم (٦ ـ أ) هناك مثال على ذلك يمثل تآكل الحديد في حامض الهيدروكلوريك . وعلى الرغم من ذلك فإن معدل التآكل لا يزداد دائماً مع زيادة تركيز الوسط الأكل ويعتمد تأثير التركيز على المدى من التركيز المأخوذ محط الاعتبار ، ويمكن توضيح ذلك بالشكل رقم (١ ـ ب) والشكل رقم (١ ـ ج) واللذين يمثلان تآكل فلز الحديد في كل من حامض الكبريتيك وحامض النيتريك على الترتيب .

جدول رقم (١)

متغيرات العمليات الانتاجية والتي تؤثر في معدل التآكل

- تركيز المكون الرئيسي .
- تواجد الشوائب .
- درجة الحرارة .
- درجة حموضة الوسط أو الرقم الهيدروجيني له .
- درجة التهوية .
- السرعة .
- تواجد المعوقات .
- طريقة التشغيل الابتدائي للخط الانتاجي وكيفية ايقافه عن العمل .

ولما كان التآكل الكهروكيماوي يتطلب حدوث تفاعلات آنودية وأخرى كاثودية فإن متغيرات العملية الانتاجية تؤثر على معدل التآكل لأنها في الوقت نفسه تؤثر على أحد التفاعلات السابقة أو عليها كلها . فعلى سبيل المثال يكون التفاعل الكاثودي الرئيسي عندما يتآكل الحديد في حامض غير عضوي هو تصاعد لغاز الهيدروجين وفقاً والمعادلة التالية :

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

وكلما كانت أيونات الهيدروجين متوافرة بصورة أكثر عند الكاثود كلما زاد معدل حدوث التفاعل الكاثودي . وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة معدل الذوبان الآنودي للفلز والذي يحدث وفقاً والمعادلة التالية :

$$M \rightarrow M^{+n} + ne$$

وهذا ما يحدث بالفعل في ذلك المدى من التركيز المستخدم في حالة حامض الهيدروكلوريك . أما في حالة حامض الكبريتيك فإن أيونات الهيدروجين تزداد من حيث التركيز مع زيادة تركيز الحامض ويحدث ذلك إلى حد معيّن ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص وكما هو موضح بالشكل رقم (٢) ومن هذا الشكل يمكن ملاحظة بوضوح التوافق بين تركيز أيونات الهيدروجين ومعدل حدوث التآكل شكل (١ ـ ب) وشكل (٢) . ولذا نجد أنه كثيراً ما يستخدم فلز الحديد للتعامل مع حامض الكبريتيك المركز في درجات الحرارة العادية . وفي مثل هذه الحالات فإن عناية خاصة يجب أن تبذل بحيث لا تتداخل أي مياه مع الحامض لأن ذلك سوف يؤدي إلى تخفيف الحامض وزيادة معدل التآكل . وفي كثير من العمليات يكون من الممكن التحكم في تركيب المنتج (على الأقل في بعض مراحل العملية الانتاجية) للحد من معدل التآكل . كذلك فإنه قد يكون من الممكن التخلص من المواد الآكلة دون التأثير إلى حد كبير على سير العملية التصنيعية . فعلى سبيل المثال : إذا كان من الضروري تواجد حامض معدني في عملية انتاجية ما فإن اختيار حامض الكبريتيك أو حامض النيتريك قد يحد من تكاليف مواد الانشاء والتشييد إلى حد كبير عما إذا استخدم حامض الهيدروكلوريك .

تأثير الشوائب : أحياناً يكون تأثير الشوائب تأثيراً سيئاً وأحياناً أخرى يكون تأثيرها جيداً من وجهة النظر التآكلية . ويكون تأثير هذه الشوائب جيداً عندما يكون في مقدورها أن تعمل كمعوق لعملية التآكل . ومن ثم يتسبب تواجدها في حدوث تناقص في معدل التآكل ويحدث ذلك طالما أن الشوائب

موجودة وبالكميات المناسبة لكي تقوم بعملها كمعوق بكفاءة . وإذا حدث الآن أن اختفت هذه الشوائب فجأة (كنتيجة لاستخدام مصدر جديد للمواد الخام) فإن التآكل الحادث الآن سوف يكون بمعدل اكبر وسوف يحدث من النتائج الخطيرة ما لا يمكن توقعه .

والآن إذا حدث في أحد العمليات الانتاجية وكان معدل التآكل أقل بكثير من معدل حدوثه وكما يتوقع له من الخبرة السابقة فإن ذلك يمكن اسناده إلى تواجد شوائب تعمل كمعوقات في عملية التآكل . وإذا حدث مثل هذا الموقف فلا بد من بذل الجهود لتفهم ما يحدث بالضبط ولا يجب أن يكون التناول على النحو التالي : طالما أن معدل التآكل المتواجد في الخط الانتاجي صغير فلماذا اذن البحث والتنقيب ، وقد يكون الأمر كذلك إذا ظل الحال على ما هو . إلا أنه كثيراً ما يحدث غير ذلك . أما التأثير الخطر للشوائب فهو أكثر شيوعاً وأشد هذه الشوائب خطورة هي تلك الأيونات النشطة مثل أيون الكلوريد .

ويعد أيون الكلوريد مثال نموذجي لتلك الشوائب الخطرة لأنه يتداخل مع التفاعل الأنودي كذلك فإن أيون الكلوريد يكون ذا أثر فعال في تحطيم صفة السلبية التي تملكها بعض المواد مثل الفولاذ غير القابل للصدأ ويوضح الشكل رقم (٣) تأثير أيون الكلوريد وتأثير تركيزه على صفة السلبية التي يملكها الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (304) عندما يتواجد في حامض الكبريتيك . ومن هذا الشكل يتضح أن المدى الذي يملك فيه الفولاذ صفة السلبية (وهو ذلك المدى من الجهد والذي تكون فيه معدلات التآكل منخفضة) يتناقص مع زيادة تركيز أيون الكلوريد .

ويحدث ذلك عن طريق الانخفاض التدريجي للجهد اللازم لحدوث عملية التآكل التنقري للفولاذ غير القابل للصدأ . وعادة يكون من الصعب التحديد بدقة أدنى مستوى من الشوائب يجب الوصول إليه لتفادي مثل هذه

المشاكل . ويرجع السبب في ذلك إلى أن مثل هذه المشاكل (التآكل التنقري والتآكل التشققي الاجهادي . . .) تحدث دائماً بصورة موضعية . وفي مثل هذه الحالات فإنه يجب أن يتواجد تركيز معين من الشائب حتى يحدث الانهيار . وهذا ما يحدث بالفعل في حالة تآكل الشقوق والمواضع التي يمكن أن يحدث فيها تبخير . وفي كلتا الحالتين السابقتين فإنه يمكن الوصول بتراكيز الشوائب إلى تراكيز أعلى لها عدة مرات عن تلك التي تتواجد بها في صلب المحلول . ويمكن للشوائب أيضاً أن تعجل من عمليات التآكل الأنودي بطريقة أخرى غير التأثير على صفة السلبية التي يملكها الفلز . فمثلاً تلك المواد التي يمكنها تكوين الأيونات المركبة (كأيون السيانيد مثلاً) فإنه يمكنها تكوين مركبات معقدة حتى مع الفلزات النبيلة مثل الذهب والفضة . وبالتالي تسبب لها تآكل سريع . وهناك مثال آخر وهو تحول النحاس إلى المركب المعقد بين النحاس والأمونيا وعندما تتواجد الأمونيا (في وجود الأكسجين) كشائب . ولا تعزي التأثيرات المخربة لتواجد الشوائب إلى تداخلها مع التفاعل الأنودي . فعلى سبيل المثال يتسبب وجود أيونات الحديديك في التعجيل بمعدل التآكل للحديد في الأحماض .

ويرجع السبب في ذلك إلى أن تواجد أيونات الحديديك تهيىء الفرصة لحدوث تفاعل كاثودي بديل (أو اضافي) وذلك عندما يحدث استقطاب قوى للتفاعل الكاثودي الأكثر شيوعاً وهو تعادل الهيدروجين . ويحدث عند الكاثود الآن اختزال لأيونات الحديديك إلى أيونات الحديدوز وفقاً والمعادلة التالية :

$$Fe^{+3} + e \rightarrow Fe^{+2}$$

أما أيونات الحديدوز الموجودة في صلب المحلول فإنه يعاد اكسدتها من جديد إلى أيونات الحديديك ومن ثم فهي تشكل إمداداً جديداً للتفاعل الكاثودي ويعجل بحدوث التآكل .

وفي المثال السابق كانت أيونات الحديديك ذات تأثير مخرب ولكنها قد

تكون ذات جدوى في حالة الفولاذ غير القابل للصدأ في الأوساط الحامضية . ويرجع السبب في ذلك إلى أن أيونات الحديديك تملك خواص مؤكسدة تمكنها من تحريك جهد التآكل إلى الاتجاه النبيل وبالتالي إلى منطقة السلبية . ومما تقدم يتضح أن تأثر الشوائب هو تأثير نوعي للغاية ويتوقف على نوع مادة الانشاء والتشييد وكذلك على ظروف التشغيل .

ولا يعني تواجد شائب من المعروف عنه أنه يسبب مشاكل تآكلية أن وجوده بالضرورة سوف يعني ذلك ، فعلى سبيل المثال قد يحدث بين هذا الشائب وبين شوائب أخرى تداخل تحد من فاعليته . ويمكن توضيح ذلك بأخذ صناعة حامض الفوسفوريك بالطريقة الرطبة محطاً للدراسة وتتم العملية على عدة مراحل ، ولكنه يمكن اعتبارها ببساطة على أنها تفاعل بين معدن الأباتيت (والذي يتكون كلية من فوسفات الكالسيوم) مع حامض الكبريتيك لانتاج حامض الفوسفوريك والذي يتم تبخيره . وعادة يتواجد مختلطاً مع صخر الفوسفات فلوريد الكالسيوم وفي بعض الأحيان السيلكا وفي هذه الحالة يتفاعل الفلوريد مع حامض الكبريتيك ليكون حامض الهيدروفلوريك . ويتسبب تواجد حامض الهيدروفلوريك في المحاليل الساخنة لحامض الكبريتيك والفوسفوريك من زيادة خواصها التآكلية وهذا هو السبب في استخدام الـ ..... Karbate في المراحل الأولى من عمليات التبخير حيث يكون معظم حامض الهيدروفلوريك ما زال متواجداً .

والآن يأتي دور السيليكا في هذا المثال ، فإذا ما تواجدت السيليكا فإنها قد تتحد مع حامض الهيدروفلوريك لتكون حامض الفلورسيليسلك وهو أقل خطورة من حامض الهيدروفلوريك نفسه . ويمكن تمثيل هذه التفاعلات بالمعادلات الكيميائية التالية :

$Ca_{10}F_2\ (PO_4)_6 + 10\ H_2SO_4 + 20H_2O \rightarrow 10\ CaSO_4.\ 2H_2O +$
$6H_3PO_4 + 2HF$ .... (1)
$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2iF_6 + 2H_2O$ .... (2)

ويوضح المثال السابق نموذجاً لشائب يتفاعل مع شائب آخر لكي يحد من أثره التآكلي . وللمثال السابق مغزى عملي مهم . فصخور الفوسفات يتم استخراجها من المناجم عبر العديد من المساحات في مختلف أرجاء العالم . والمصادر المختلفة لصخور الفوسفات (وفي بعض الأحيان الدفعات المختلفة من نفس المصدر) تحتوي على نسب مختلفة من السيلكا . وعندما تتغير الظروف من خام ذو محتوى عـال من السيلكا إلى آخر ذو محتوى منخفض من السيلكا فإن ذلك يسبب مشاكل تآكل عديدة في نفس الخط الانتاجي والذي كان يعمل بدون مشاكل عندما كانت نسبة تواجد السيلكا مرتفعة . ويمكن القول جملة أن تأثير الشوائب متغير فإنه غالباً ما يكون معقد . وفي كثير من الأحيان فإنه لا توجد طريقة للتخلص منها بينما في بعض الأحيان الأخرى يمكن التخلص منها أو الحد من تأثيرها بإضافة بعض المواد الأخرى وعلى العموم فإن أولى الخطوات لتفهم دور الشوائب هو معرفة ما هي هذه الشوائب وبأي نسب تتواجد ومن أين تأتي .

درجة الحرارة تسجل التآكل : السيطرة على درجة الحرارة تعد من أحد الطرق الرئيسية للحد من التآكل . فزيادة درجة الحرارة تؤدي عادة إلى الزيادة في معدل التآكل . إلا أنه يوجد بعض الاستثناءات القليلة والتي يحدث فيها تناقص في معدل التآكل مع الارتفاع في درجة الحرارة .

ويعزي هذا التناقص في معدل التآكل إلى التناقص في محتوى الوسط الآكل من الأكسجين بفعل الارتفاع في درجة الحرارة (خصوصاً بالقرب من درجة الغليان) . فمثلاً تآكل الحديد في الماء عند درجة حرارة الغليان أو في ماء البحر يكون أقل من معدل تأكله عند درجات حرارية أقل من ذلك بقليل ويرجع السبب في ذلك إلى أن وجود الأكسجين يكون ضرورياً لإزالة استقطاب التفاعل الكاثودي . والآن إذا تم طرد الأكسجين من الوسط الآكل بالغليان فإن التفاعل الكاثودي سوف يتباطىء وهذا بدوره سوف يؤدي إلى

تناقص التفاعل الأنـودي المفضى إلى عملية التآكل .

وعادة تكون درجة حرارة الفلز المتآكل أعلى مما هو مطلوب . ومثال ذلك مشاكل التآكل التي تحدث عند ظروف انتقال الحرارة ولتوضيح ذلك دعنا نتدارس المثال التالي :

في أحد العمليات الانتاجية كان المطلوب تنفيذ ملف أنبوبي مستو لتسخين خزان من حامض الكبريتيك المخفف إلى درجة حرارية مقدارها ١٤٠ درجة فهرنهيتة . وكانت الاختبارات التي أجريت لتحديد معدل التآكل في نفس هذا الحامض وعند نفس الدرجة الحرارية قد بينت أن معدل التآكل تحت هذه الظروف أقل من خمسة ميللي بوصة في السنة (5 mpy) للفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) . وقد اعتبر هذا المعدل للتآكل معدلاً معقولاً . ومن ثم تم تصنيع ملف التسخين من هذه المادة . إلا أنه خلال شهور قليلة حدث انهيار تام للملف التسخين بفعل التآكل المتجانس والذي هاجم الملف عبر سمك الأنبوب المستخدم في تصنيعه في مساحات عديدة . ولقد اتخذ البحث في أسباب انهيار هذا الملف العديد من الاتجاهات . فلقد اتهمت الشركة المستخدمة لخزان الحامض مصنعي ملف التسخين بأنهم لم يقوموا بتشييده من الفولاذ غير القابل للصدأ وبالتالي نحى مشيدوا ملف التسخين على منتجي الفولاذ بأنهم أمدوهم بفولاذ من نوعية منخفضة وبالتالي دافع قسم التسويق بشركة انتاج الفولاذ بأن الفولاذ من نوعية جيدة وأنه لا بد أنه قد حدث تغير في ظروف التشغيل عن تلك الموضحة لهم أثناء عملية التصميم والتنفيذ وعلى الرغم من ذلك وحتى يكونوا في الجانب الأحوط فقد أحال قسم التسويق المشكلة برمتها إلى القسم الفني لدراستها . وقد بين الفحوصات للخزان والملف أنه وعلى الرغم من أن صلب المحلول يكون حقيقة عند ١٤٠°ف فإن ضغط البخار داخل ملف التسخين يكون مرتفعاً إلى درجة أن الفلز الملامس لمحلول الحامض كان عند درجة حرارية مقدارها ٢١٠°ف . وبينت التجارب المختبرية لتحديد معدل التآكل تحت ظروف

انتقال الحرارة كتلك الحادثة للخزان والملف وعند درجة حرارية مقدارها ٢١٠°ف للفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) أن معدل التآكل له كبير وأن انهياره كان متوقعاً . كذلك بينت هذه التجارب أن السبيكة رقم (٢٠) تمثل مادة انشاء وتشييد اكثر مقاومة للتآكل تحت ظروف التشغيل السابقة من الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) . ومن ثم تم احلال الملف القديم بآخر جديد مصنع من السبيكة (٢٠) ولا زال هذا الملف يعمل إلى الآن بكفاءة رغم مضي فترة زمنية مقدارها سبع سنوات .

ومن العوامل الأخرى التي يمكن أن تحد من حجم المشكلة ما يلي :

(أ) تقليب المحلول لخفض الفرق في درجات الحرارة بين سطح الفلز والحامض .

(ب) خفض ضغط البخار المستخدم كوسط للتسخين (وقد يتطلب هذا بدوره ملف أكبر) .

(جـ) اضافة معوقات لخفض معدل التآكل أو تطبيق أي نوع من الحمايات ضد التآكل على ملف التسخين .

ومما تقدم يتضح أن الأفضل من وجهة النظر الاقتصادية هو تغيير مادة الانشاء والتشييد لملف التسخين . وهناك مشكلة أخرى تشابه المشكلة التي سبق اثارتها وتحدث بصفة متكررة في حالة السخانات المغمورة في المحاليل . وهذه المشكلة نجدها موضحة بالشكل رقم (٤) . ومن هذا الشكل يتضح أنه لدينا مشكلة تماثل تلك التي سبق توضيحها ولكن لدينا الآن مشكلة اضافية فعند مدخل البخار إلى داخل ملف التسخين والممثل بالنقطة (أ) تكون درجة حرارة الفلز أعلى بكثير من أي نقطة أخرى تتواجد على طول ملف التسخين ، ويعزي ذلك إلى السببين التاليين : -

١ - أنه عند هذه النقطة يتواجد أدنى معدل للانتقال الحراري عبر

سطح الأنبوب المستخدم في ملف التسخين .

٢ ـ أن هذه النقطة تمثل أسخن نقطة للبخار أثناء رحلته خلال ملف التسخين . ولذلك فإننا نجد أنه في بعض الأحيان وكما هو مبين بالشكل رقم (٤) أن المحلول يأخذ في الغليان حول هذه النقطة وذلك على الرغم من كون باقي المحلول ما زال عند درجة حرارية أدنى بكثير من درجة الغليان . ومن ثم وحتى يكون التصميم جيداً فإنه يفضل استخدام أنبوب ذو مقطع أسمك أو تشييده من مادة أكثر مقاومة للتآكل أو جعل المنطقة بين a – à يمكن احلالها وتبديلها بسهولة وذلك للحد من عملية التآكل أيضاً يمكن ملاحظة أن معدل التآكل ضد نقطة الالتقاء بين المحلول والهواء كالنقطة (أ) في الشكل رقم (٤) تكون أكبر وذلك بسبب الاختلاف في تركيز الأكسجين حتى ولو لم يحدث ذلك نتيجة درجة الحرارة .

الرقم الهيدروجيني كعامل مؤثر على عملية التآكل : ـ

تتوقف درجة حموضة الوسط على تركيز أيون الهيدروجين به (H^+) ، أما الأس أو الرقم الهيدروجيني (pH) فإنه يرتبط بتركيز أيونات الهيدروجين وفقاً والمعادلة التالية :

$$pH = -\log (H^+)$$

وكلما ازداد تركيز أيون الهيدروجين ازدادت درجة حموضة الوسط وقل الرقم الهيدروجيني له .

أما المحاليل المتعادلة فهي تملك رقم هيدروجيني = ٧ ، بينما تلك المحاليل التي تملك رقم هيدروجيني أعلى أو أقل من ذلك فإنها تكون قاعدية أو حمضية على الترتيب .

ويعد الرقم الهيدروجيني من العوامل بالغة الأهمية في تحديد معدل التآكل والسيطرة على التآكل . ومن الأمثلة الشائعة في هذا الخصوص عملية

معادلة حامض باستخدام قلوي لرفع الرقم الهيدروجيني للوسط وبالتالي الحد من خواص التآكلية إذ أن كافة مواد الانشاء والتشييد تقريباً تقاوم فعل القلويات لكنها تهاجم بسهولة بفعل الأحماض .

ويكون الرقم الهيدروجيني أيضاً ذو تأثير كبير على مقاومة المواد في مجابهة التآكل الاجهادي التشققي وتآكل التنقر . وهذه التأثيرات تكون في العادة معقدة ونوعية ، ولذلك فإنه ليس من الحكمة تعميم ذلك دون تحديد لنوعية الوسط أو نوعية المادة . ولعل قد حان الحين الآن . . . للتعريف بمخطط بوربيه (Pourbaix Diagram) وهو ذلك المخطط الذي يربط امكانية حدوث التآكل بالرقم الهيدروجيني للوسط الآكل مع الفرق في الجهد بين الفلز النقي وأيوناته الموجودة في الوسط . ويمكننا هذا المخطط من معرفة عما إذا كان التآكل ممكن الحدوث عند رقم هيدروجيني معين أو لا . ويهتم هذا المخطط بالاتزانات الثرموديناميكية وليس بما حدث بالفعل . وعلى الرغم من ذلك فإن مخطط بوربيه يمكن أن يعطينا تصوراً معقولاً لما يمكن أن يحدث بين الفلز والوسط الآكل وهي تعطينا فكرة عن كيفية حدوث التآكل وكيف يمكن الحد منه أو تجنبه .

أما مخطط بوربيه للحديد في الماء فنجده موضحاً بالشكل رقم (٥) وفي هذا المخطط يمكن ملاحظة وجود مناطق للتآكل وأخرى للحصانة من التآكل وثالثة للحصانة . ومثل هذا المخطط يكون مفيداً للتعرف على الطرق للسيطرة على التآكل . فمثلاً إذا ما أخذنا تآكل الحديد في الماء المتعادل (pH = 7) حيث يكون جهد التآكل مساوياً ـ ٤ , ٠ فولت والآن إذا ما رجعنا إلى مخطط بوربيه في حالة الحديد المتواجد في الماء والممثل بالشكل رقم (٦) فنجد أن هذه الظروف تحددها النقطة (x) ، ومنها نجد أن المعلومات الثرموديناميكية توضح امكانية حدوث التآكل عند هذه النقطة ويبرهن التطبيق العملي على ذلك (حيث يصدأ الحديد في الماء) . إلا أنه يمكننا ملاحظة من مخطط بوربيه

أن الحديد يمكن أن يكتسب حصانة في مجابهة التآكل إذا غيرنا الجهد الخاص به إلى – ٨,٠ فولت ويمكن اجراء ذلك باستخدام دائرة كهربية خارجية (وكما هو الحال في الحمايات الكاثودية) ـ أيضاً يتضح من هذا المخطط أنه من الممكن اختزال معدل التآكل إلى حد كبير وذلك عن طريق نقل الفلز من مساحة التآكل إلى المساحة السلبية (أي نقل الجهد إلى جهد = صفر أو أكثر من ذلك) . ويمكن اجراء ذلك أيضاً باستخدام دائرة كهربية خارجية مع ربط الفلز هذه المرة بالأنود (أي اجراء حماية أنودية) . أيضاً يمكن حماية الحديد من التآكل بطريقة ثالثة وذلك عن طريق زيادة الرقم الهيدروجيني للماء المتعادل عن طريق اضافة قلوي .

والحماية الأنودية وكذلك زيادة الرقم الهيدروجيني يمكن أن يكونا خطرين إذا ما استخدم كطريقة للحماية ضد التآكل ، ويرجع السبب في ذلك إلى أنه إذا ما تغيرت الظروف لتحريك النقطة (x) في اتجاه الخط A, B (في الشكل رقم ٦) فإن الاستعداد للتآكل يزداد (ولا يمكن توضيح ذلك من مخطط بوربيه البسيط ولكن يمكن التنبؤ به من الحسابات الخاصة التي تستخدم لتطويره) وإذا اقتربت الظروف المحيطة بالفلز الخط (AB) لكنها لم تغيره فإننا نكون قد وضعنا الفلز في ظروف أسوأ مما كان مبتدئاً بها . أيضاً فإن الخط الفاصل بين منطقة التآكل ومنطقة السلبية يكون مفضياً إلى التآكل الموضعي مثل تآكل التنقر . ويتوافر مخطط بوربيه لفلزات أخرى غير الحديد وفي الشكل رقم (٧) نجد هناك نماذج لمخطط بوربيه لكل من الفلزات التالية : التنتالوم ، التيتانيوم ، الألومنيوم ، المنجنيز . وتتوافق هذه المخططات مع المعلومات المعروفة جيداً نتيجة للخبرة العملية في أن التنتالوم يكون نسبياً خاملاً بينما يقاوم التيتانيوم مدا عريض من التغير في الظروف اما الألومنيوم فهو متردد (ولذلك فهو يهاجم بكل من الأحماض والقلويات وعلى مدا عريض من الظروف) اما الماغنسيوم فهو فلز نشط عبر مدا عريض من الظروف .

تأثير التهوية على تآكل الفلزات :

يمكن أن يسبب توافر الأكسجين عادة على صورة هواء زيادة أو نقص في معدل التآكل كما يمكن لتوافره الا يكون له أي تأثير على الاطلاق على معدل حدوث التآكل . ويمكن مناقشة تأثير الأكسجين على تآكل الفلزات بصورة أفضل إذا ما تم تصنيف هذه الفلزات إلى قسمين : القسم الأول ويشمل تلك الفلزات التي تملك صفة السلبية (كالحديد على سبيل المثال) وتلك الفلزات التي لا تملك هذه الصفة (كالنحاس) . فالفلزات التي لا تملك صفة السلبية والتي تكون عرضة للتآكل فإنها عادة تتآكل بمعدل أسرع إذا ما زاد محتوى الوسط الآكل من الأكسجين . ومن ناحية أخرى فإن معدل التآكل للفلزات التي تملك صفة السلبية يزداد أيضاً عادة إذا كانت تتآكل بالفعل بصفة نشطة ومثال ذلك المثال الموضح بالشكل رقم (٨) ويحسن بنا الآن توضيح الفارق بين ازالة التهوية وعدم التهوية والتهوية وجميع هذه الظروف نجدها موضحة بالشكل رقم (٨ أ) ، (٨ ب) ، (٨ جـ) على الترتيب . فالمواد التي تكون في الصورة السلبية عادة لا تتأثر بزيادة تركيز الأكسجين اما إذا كانت الظروف المحيطة بالفلز تقع على الخط الفاصل بين الصورة السلبية والصورة النشطة له فإن توافر الأكسجين يتسبب في ميل الميزان ناحية السلبية . ومما تقدم يتضح لنا أن ظروف البيئة (من حالة التهوية وعدم التهوية) يمكن أن يكون لها تأثير معاكس ويمكن توضيح ذلك بالبيانات الموجودة بالشكل رقم (٩) .

تأثير سرعة الوسط الآكل :

لكي نتفهم تأثير سرعة الوسط الآكل على معدل التآكل فإننا يجب أن نتذكر أن عملية التآكل يتحكم فيها الاستقطاب الذي يحدث عند الأنود وذلك الذي يحدث عند الكاثود ويتسبب وجود الاستقطاب في خفض سرعة كل من التفاعل الأنودي والتفاعل الكاثودي . وهناك نوعين من الاستقطاب

أحـدهما يشار إليه باستقطاب التنشيط والآخر يشار إليه باستقطاب التركيز . وينشأ استقطاب التنشيط من بطء خطوة التفاعل الكيماوي الحادث عند الأنود أو عند الكاثود . فعلى سبيل المثال قد يكون هذا التفاعل مجرد انتقال الالكترونات أما استقطاب التركيز فإنه ينشأ نتيجة بطء خطوة انتقال الكتلة أو بعبارة أخرى صعوبة حدوث الانتشار للأيونات في أو إلى القطب المعني بحيث يؤدي هذا إلى تباطؤ التفاعل الأنودي أو التفاعل الكاثودي . وهذه الأنواع من الاستقطاب عندما تطبق على التفاعل الكاثودي نجدها موضحة بالشكل رقم (١٠أ) ، (١٠ ب) أما الاتحاد بينهما فنجده موضح بالشكل رقم (١٠ جـ) ولكن ماذا يمكن أن يفعل هذا الاستقطاب نحو تأثير سرعة الوسط الآكل ؟ فبادىء ذي بدء يمكننا القول بأن السرعة ليس لها أي تأثير إذا كان الفلز يقع تحت تأثير استقطاب التنشيط فقط اما إذا كان الفلز واقع تحت استقطاب التركيز وكان تفاعل التآكل الخاص به من النوع الذي تحكمه خطوة الانتشار فإن سرعة الوسط الآكل يكون لها تأثيرات كبيرة وإذا ما أخذنا الآن تلك الفلزات التي تملك صفة السلبية في بعض الأوساط الهامة وتلك التي لا تملك هذه الصفة أيضاً فنجد أن تلك الفلزات التي لا تملك صفة السلبية عندما يكون تآكلها تحت سيطرة خطوة الانتشار فإن زيادة سرعة الوسط الآكل يقلل من صعوبة الانتشار وذلك عن طريق توفير مدد غزير من الأيونات الواجب اختزالها وإزالة نواتج عملية الاختزال وتكون النتيجة في هذه الحالة زيادة معدل التآكل وكما هو واضح من الشكل رقم (١١ أ) ويتسبب ابطال عملية التجرر من الاستقطاب في حدوث تأثير يتخطى النقطة (x) في شكل رقم (١١ أ) لأن التفاعل التآكلي في هذه الحالة يكون تحت تأثير استقطاب التنشيط الحادث عند الأنود ولذلك نجد أنه إذا ما زادت السرعة عن تلك الحدود فإن ذلك لن يغير من معدل التآكل . والآن إذا ما أخذنا حالة فلز يملك صفة السلبية يتآكل ويكون التفاعل الكاثودي الخاص به واقع تحت سيطرة خطوة الانتشار فإنه يمكن أن يتصرف على نفس الوتيرة فيزداد معدل

التآكل الخاص به مع زيادة سرعة الوسط الآكل ولكنه فجأة نجد أنه يتحول من الصورة النشطة إلى الصورة السلبية مما ينجم عنه تناقص مفاجىء في معدل التآكل كما هو مبين في الشكل رقم (١١ ب) وبالنسبة للفلزات النشطة والتي لا تملك صفة السلبية وتكون عرضة لعملية التآكل فإنه قد يكون من المفيد الحد من سرعة الوسط الآكل. اما في حالة المواد التي تملك صفة السلبية فإن تأثير السرعة يكون معقداً للغاية إلى درجة أنه لا يكون من الممكن تحديد تصرف الفلز دون الحصول على بيانات دقيقة عن المدى المأخوذ محط الاعتبار. ويجب أن يكون معلوماً أنه في خلال المناقشة التي تقدمت فإننا قد افترضنا أنه لا توجد الفرصة لحدوث تآكل البري. وعادة يكون من الصعب تحديد متى يحدث تآكل البري. وتساعد السرعات العالية في تجنب تآكل التنقر. وتتكون النقر غالباً تحت الترسبات الصلبة. وتتسبب السرعات العالية في الحد من فرص تكون مثل هذه الترسبات وبالتالي تحد من التآكل التنقري.

وأدنى سرعة يمكن استخدامها في التطبيقات العملية عندما يتوقع حدوث التآكل التنقري وكما هو الحال في الفولاذ غير القابل للصدأ في ماء البحر هي عشرة أقدام لكل ثانية. وهناك ميزة أخرى للسرعات العالية في أنها تتسبب في تزويد السطح الفلزي المعرض للتآكل بامدادات كافية من معوقات التآكل تحد من سرعة حدوث التآكل.

معوقات التآكل:

المعوق هو مادة يمكنها عندما تتواجد بكميات ضئيلة في الوسط الأكل الاقلال من معدل حدوث عملية التآكل ويمكن تصنيف المعوقات بعدة طرق فمثلاً يمكن تقسيمها من حيث التركيب إلى معوقات عضوية وغير عضوية كما يمكن تصنيفها من حيث ميكانيكية أدائها إلى معوقات أنودية ومعوقات كاثودية كذلك فإنه يمكن تصنيفها حسب الطور الذي تعمل فيه إلى معوقات تعمل في

الطور السائل ومعوقات تعمل في الطور البخاري . إلا أنه أثناء هذه الدراسة فإننا سوف نصنف معوقات التآكل إلى أربعة أقسام هي : المعوقات الأنودية ، المعوقات الكاثودية ، معوقات الامتزاز (Adsorption ....) والمعوقات التي تعمل في الطور البخاري .

والمعوقات الآنودية هي تلك المعوقات الذي يتركز دورها في تعويق التفاعل الآنودي (انظر شكل ١٢) وهي عادة اما أن تكون (١) عوامل مؤكسدة (كالكرومات والنترات وأملاح الحديديك) والتي تعجل من اكتساب الفلز لصفة السلبية ، أو (٢) مكونات الأغشية والتي تترسب على صورة غير قابلة للذوبان تغطي المساحات الآنودية (مثال ذلك القلويات والفوسفات والسيليكات والبنزوات) وعادة يقال للمعوقات الآنودية بأنها معوقات خطرة ـ خصوصاً النوع المؤكسد منها ـ لأنه يمكن مطلوباً منها في هذه الحالة أن تحمي المساحات الآنودية كلها وبطريقة فعالة . لأنه إذا ما تواجدت مساحة آنودية صغيرة غير محمية فإن هذه المساحة سوف تتآكل الآن بمعدل كبير (لتكون نقـرة) ويرجع السبب في ذلك إلى كبر المساحات الكاثودية نسبة إلى المساحة الآنودية (يلاحظ أن معدل التآكل دالة في كثافة تيار التآكل) . وهناك مشكلة أخرى تواجه المعوقات الآنودية من النوع المؤكسد وتتلخص هذه المشكلة في أن هذه المواد المؤكسدة يمكنها الحد من الاستقطاب الحادث من التفاعل الكاثودي وبالتالي التعجيل بعملية التآكل وذلك قبل أن تتمكن من اكساب المساحات الآنودية كلها صفـة السلبية . اما المعوقات الكاثودية فهي تلك المعوقات التي تؤخر من التفاعل الكاثودي (انظر شكل ١٢) . وهي تنقسم إلى ثلاثة أنواع رئيسية :

١ ـ كاسحات الأكسجين وهي تلك التي تزيل الأكسجين المتواجد في الوسط الآكل وبالتالي تمنع عملية الاستقطاب الحادث عند الكاثود ويعتبر كبريتيت الصوديوم والهيدرازين نموذجين شائعين لكاسحات الأكسجين من

الوسط الآكل ويحدث التفاعل بينهما وبين الأكسجين حسب المعادلتين التاليتين :

$$2Na_2SO_3 + + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$$

$$2N_2\ 2H_2 + O_2 \rightarrow 2N_2 + 2H_2O$$

وتكون هذه الكاسحات أكثر فاعلية في الوسط المتعادل وتلك الأوساط ذات الحموضة المحدودة إلا أنها تكون غير فعالة في محاليل الأحماض القوية حيث يكون التفاعل الكاثودي الأساسي هو تصاعد الهيدروجين . ويستخدم كل من كبريتيت الصوديوم والهيدرازين في المجموعات المغلقة خصوصاً المراجل البخارية . ويجب التنويه إلى أن مثل هذه المعوقات يمكن أن تكون هدامة وخطيرة .

عند استخدامها في بعض أنواع الفولاذ غير القابل للصدأ خصوصاً عندما تكون الظروف المحيطة به على الخط الفاصل بين الصورة النشطة والصورة السلبية (تناقص محتوى الوسط من الأكسجين يؤدي إلى امالة الميزان ناحية الصورة النشطة فيحدث التآكل) .

٢ ـ مصممات تصاعد الهيدروجين (كايونات بعض الفلزات الثقيلة كالزرنيخ والأنتيمون . . . . والبزموت) والتي تؤخر من عملية ازالة استقطاب الهيدروجين ومعنى ذلك أنها تؤخر التفاعل التالي :

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

وتكون هذه المعوقات فعالة في تلك الأوساط ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض ولكنها تكون غير فعالة عندما يكون التفاعل الكاثودي الغالب هو اختزال الأكسجين (كالمحاليل المتعادلة) وفي بعض الأحيان يمكن أن تكون هذه المعوقات مؤذية خصوصاً إذا كان الفلز معرض للاصابة بما يسمى مرض الهيدروجين (أو الهشاشية بفعل الهيدروجين) لأن مثل هذا النوع من

المعوقات يزيد فرصة انتقال الهيدروجين إلى داخل الفلز لأنه يعوق انطلاق الهيدروجين بعيداً عن سطح الفلز .

٣ ـ مكونات الأغشية غير القابلة للذوبان على الكاثود بحيث تنقص من المساحات الكاثودية الفعالة . ومن أمثلة هذا النوع من المعوقات بيكربونات الكالسيوم عند اضافتها إلى محلول متعادل أو قلوي خفيف يعمل به فلز الحديد حيث تتحول إلى كربونات الكالسيوم غير القابلة للذوبان والتي تترسب على سطح الحديد مكونة لغشاء واق .

والمعوقات الكاثودية معوقات غير خطرة لأنها لا تتسبب في زيادة معدل التآكل إذا ما تواجدت بكميات غير كافية وكما هو الحال في المعوقات الآنودية . وعادة تكون المعوقات الكاثودية أقل فاعلية من المعوقات الآنودية .

أما معوقات الامتزاز فهي تتحكم في معدل حدوث التآكل عن طريق التأثير على أي من التفاعل الآنودي أو التفاعل الكاثودي أو كلاهما (انظر شكل ١٢) وعادة تكون معوقات الامتزاز هذه عبارة عن مركبات عضوية إلا أن ميكانيكية تعويقها لعملية التآكل لا زالت حتى الآن قيد البحث ولكن يمكن القول بأن عملية التعويق في هذه الحالة تتم نتيجة امتزاز المعوق عند المساحات الآنودية والمساحات الكاثودية مما يقلص من حجمها وبالتالي يحد من عملية التآكل . وعادة تستخدم معوقات الامتزاز في الأوساط الحامضية (مثل عمليات التخليل Pickling للفلزات) وخزانات تخزين الأحماض . ومن أمثلة هذا النوع من المعوقات تلك المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعات قطبية في جزئياتها (كالأمينات) أما المعوقات التي تعمل في الطور البخاري فهي تملك ضغط بخاري مرتفع مما يمكنها من الانتشار في الجو ثم يحدث لها بعد ذلك عملية امتزاز على السطوح الفلزية الموجودة في الجوار القريب من مجال تأثيرها . وهي تماثل من حيث الخواص معوقات الامتزاز . وهي تستخدم لتجنب التآكل في الأجواء المتعادلة والأماكن المغلقة كمخازن

المنتجات الفلزية وأثناء عمليات الشحن وفي الحالة الأخيرة فإنه يمكن وضع المعوق بجانب المنتجات الفلزية على صورة مسحوق كما يمكن رشه على الفلز على صورة محلول . وهناك اتجاه جديد في استخدام هذا النوع من المعوقات وهو يتلخص في غمر العبوات المستخدمة في تعبئة تلك المجسمات الفلزية في محلول المعوق ومن أمثلة هذا النوع من المعوقات املاح الآمينات والمورفولين وبنزوات الصوديوم .

وتعد المعوقات من الطرق المعروفة الآن للحد من التآكل وهي عادة تستخدم في المجموعات المغلقة . ويجب توجيه عناية خاصة عند استخدام المعوقات الخطرة كما يجب التنبؤ إلى أن هذه المعوقات أحياناً ما تكون لها جوانب مؤذية كما أنها يمكن أن تؤدي إلى : ـ

ـ التداخل مع المنتج المراد انتاجه (خصوصاً في صناعة انتاج الأغذية) .

ـ يمكن أن تنتقل هذه المعوقات إلى جزء آخر من الخط الانتاجي حيث يمكنها هناك زيادة معدل التآكل .

ـ يمكن لهذه المعوقات أن تعوق التفاعل المراد اجراؤه في الوحدة الانتاجية . ومثال ذلك في عملية تحليل الفلزات فقد يؤدي استخدام المعوقات إلى تقليص معدل ازالة القشور إلى الدرجة التي تجعل استخدامها لا معنى له .

طريقة التشغيل الابتدائي والايقاف للخط الانتاجي : ـ

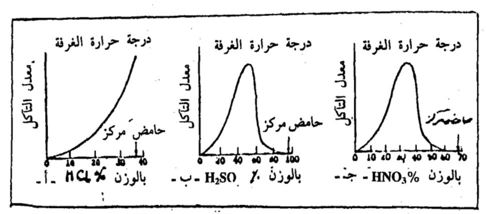
العديد من مشاكل التآكل لا تتولد أثناء تشغيل الخط الانتاجي بصورة مستمرة . ولكن هذه المشاكل تنجم عندما يحدث عدم انتظام في ظروف التشغيل خصوصاً في مرحلة التشغيل الابتدائي ومرحلة الايقاف عن العمل . اما مشاكل التشغيل الابتدائي فعادة تكون مرتبطة بالدرجات الحرارية المرتفعة

أكثر من اللازم أثناء التشغيل وكذلك التغير في تركيز الوسط الآكل وعدم التوزيع المتساوي للمعوقات أيضاً عدم الازالة التآمة للأكسجين عندما يكون ذلك ضرورياً . اما مشاكل الايقاف فهي عادة تكون مرتبطة بالتنظيف الغير متماثل لأجزاء الخط الانتاجي لازالة مستبقيات عمليات التشغيل . وقد يكون ذلك مؤذياً في التعجيل بالتآكل الموضعي (كتآكل التنقر الذي يحدث لأنابيب من الفولاذ غير القابل للصدأ تركت للتصفية ببطء دون تنظيف) .

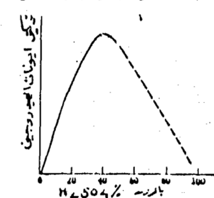
على أن مشاكل الايقاف لا ترتبط كلية بالبيئة المحيطة ولكن في بعض الأحيان تكون درجة الحرارة المستخدمة مرتفعة بقدر كاف إلى درجة أنها تحدث تغير في البناء البللوري لمواد الانشاء والتشييد ويؤدي ذلك إلى جعل هذه المواد أكثر عرضة للتآكل عند درجات حرارية أقل فعلى سبيل المثال التآكل فيما بين الحبيبات وفي بعض الأحيان التآكل التشققي الاجهادي يحدث على هذا النحو وفي مثل هذه الظروف يكون من المهم عملياً ازالة تلك المواد الآكلة إذا كان من غير الممكن تجنب زمن الايقاف . كذلك فإن التنظيف الغير صحيح للوحدات الانتاجية يمكن أن يؤدي إلى مشاكل تآكل جسيمة خصوصاً إذا ما استخدمت مادة للتنظيف غير مناسبة فمثلاً تنظيف الوحدات المصنوعة من الفولاذ غير القابل للصدأ بحامض الهيدروكلوريك يكون خطراً لأن حامض الهيدروكلوريك الزائد يمكن أن يسبب تآكل الشقوق أو تآكل التنقر . ولذلك يجب أن توجه عناية خاصة في أن المستبقيات للمواد المستخدمة في عملية التنظيف لا تعجل من عملية التآكل عندما تعود الوحدة الصناعية سيرتها الأولى من التشغيل فمثلاً استبقاء كميات ضئيلة من أيون الكلوريد من عملية تنظيف استخدم فيها حامض الهيدروكلوريك يمكن . . أن تسبب تآكل تشققي اجهادي عندما تعود الوحدة من جديد للعمل عند درجات حرارية عالية .

كذلك فإن مشاكل الايقاف يمكن أن ترتبط بسوء التصميم فمثلاً استبقاء كميات صغيرة من الوسط الآكل يمكن أن تكون ضارة للغاية لأن

تراكيز الشوائب بها يمكن أن يزداد نتيجة لعملية التبخير كما أن ترسب المعلقات يمكن أن يحدث في هذه الظروف الساكنة مما يهيىء ظروف مثالية لحدوث كل من التآكل التنقري وتآكل الشقوق .



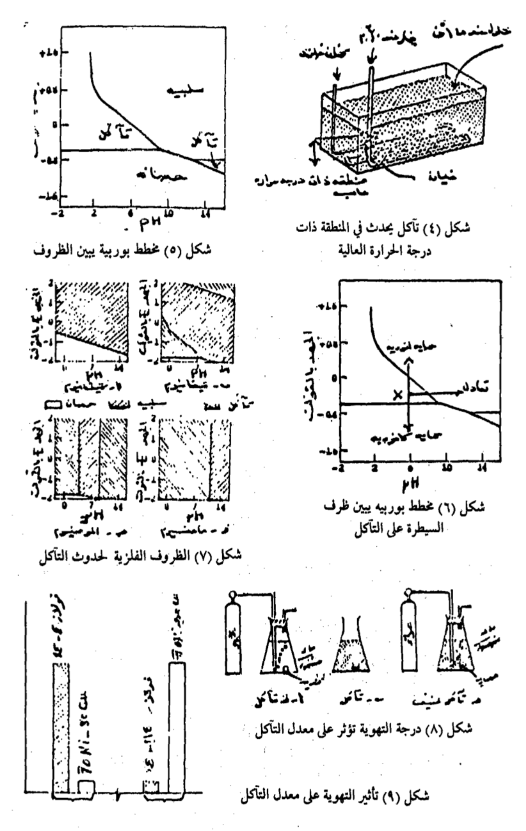
شكل (١) تأثير تركيز الأحماض المختلفة على تآكل الحديد



شكل (٢) تأثير تركيز الحامض على تركيز أيونات الهيدروجين



شكل (٣) تأثير أيون الكلوريد على الاستقطاب بالأنود



شكل (٤) تآكل يحدث في المنطقة ذات درجة الحرارة العالية

شكل (٥) مخطط بوربية يبين الظروف

شكل (٦) مخطط بوربيه يبين ظرف السيطرة على التآكل

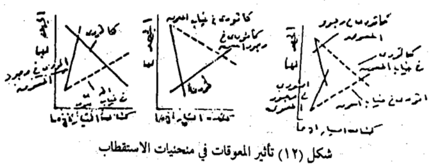
شكل (٧) الظروف الفلزية لحدوث التآكل

شكل (٨) درجة التهوية تؤثر على معدل التآكل

شكل (٩) تأثير التهوية على معدل التآكل

شكل (١٠) تأثير الاستقطاب الكاثودي

شكل (١١) تأثير السرعة على معدل التآكل



شكل (١٢) تأثير المعوقات في منحنيات الاستقطاب

ثانياً : التصدي للتآكل بالتصميم الهندسي الجيد

الكثير من كلفة التشغيل يمكن توفيرها في المصانع الكيماوية بصفة خاصة بالتصدي للتآكل خلال خطوة تصميم خطوط الانتاج والوحدات الصناعية وقبل خطوة التشييد والتنفيذ .

وكل من التآكل الجلفاني وتآكل البري والتآكل التشققي الاجهادي يمكن التصدي لها والسيطرة عليها بالتصميم المناسب للوحدات الصناعية . وهناك طرق وحلول مثل اللحام وتلافي نهايات الحبيبات والحرص على التصفية الجيدة يمكن تحقيقها بالتصميم المناسب .

تآكل الشقوق Crevice Corrosion :

لقد سبق لنا شرح ميكانيكية تآكل الشقوق في مقال سابق . وحل مشكلة هذا النوع من التآكل من الناحية التصميمية يكمن ببساطة في تحقيقه عن طريق تلافي وجود الشقوق كلما أمكن ذلك . وفي الشكل رقم (١) نوضح بعضاً من الترتيبات المثيرة لمشاكل هذا النوع من التآكل وكيفية مقاومتها .

ويصبح تواجد الشقوق في المنشأ الهندسي ذو أثر ضار وذلك إذا ما تعرضت هذه الشقوق لعمليات الابتلال والجفاف بصفة تبادلية وذلك لأن الوسط الآكل يمكن له أن يستبقي داخل هذه الشقوق ويزداد من حيث التركيز لتبخر المذيب . وذلك على الرغم من أن زيادة التركيز قد لا تسبب زيادة معدل التآكل في بعض الحالات .

فمثلاً يزداد معدل التآكل لفلز الحديد مع زيادة التركيز في حالة حامض الهيدروكلوريك . بينما يتزايد معدل التآكل لفلز الحديد مع تناقص التركيز في

حالة كل من حامض النيتريك وحامض الكبريتيك . ويمكن حدوث عملية التخفيف هذه للأوساط الآكلة المركزة المتواجدة داخل الشقوق إذا ما تعرضت من جديد لعمليات الغسيل خلال دورات التنظيف ومن المشاكل التي يمكن التغلب عليها بتحسين التصميم المشكلة التالية : وهي إذا كان من الضروري للوحدة الصناعية أن يتم تصفيتها تماماً مما تحتويه من وسط آكل بحيث لا يستبقي بها أي كميات ولو صغيرة تبقى فيه ساكنة وتكون ذات أثر خطير على الوحدة نفسها إذ أن هذه الكميات يمكن لها أن تزداد من حيث التركيز في الشوائب الموجودة بها بواسطة عملية التبخير أضف إلى ذلك ما يمكن أن يترسب من رواسب كانت أصلاً معلقة بالوسط الآكل مما يهيىء ظروفاً مثالية لحدوث تآكل التنقر فإن ذلك يمكن تحقيقه بأي من الطرق الموضحة بالشكل رقم (٢) .

التآكل الجلفاني Galvanic Corrosion :

التآكل الجلفاني أيضاً سبق لنا التعرض له في مثال سابق ولكنه بإيجاز عبارة عن تكون خلية تآكل جلفانية ناشئة من وجود فلزين مختلفين من حيث النشاط الكهروكيماوي في حالة تلامس ، مما يتيح الفرصة لنشوء فرق في الجهد بين هذين الفلزين إذا ما تعرضا لفعل الكترووليت ما . وهذا الفرق في الجهد المتولد بين الازدواجات المختلفة من الفلزات يمكن قياسه وتحديد قيمته في الأوساط المختلفة .

والسلسلة الجلفانية تقوم بترتيب الفلزات والسبائك من حيث الجهد الكهروكيميائي لعدد من الفلزات والسبائك عندما تكون متواجدة في ماء البحر وهذه السلسلة نجدها موضحة بالجدول رقم (١) .

جدول رقم (١)

السلسلة الجلفانية في ماء البحر عند درجة الحرارة العادية

البلاتين

الذهب

التيتانيوم

السبيكة (٢) والتي تتكون من كل من (النيكل ـ الكروم ـ الموليبدنيوم) .

مجموعة الفولاذ الغير قابل للصدأ من النوع (300) (سلبي) .

مجموعة الفولاذ الغير قابل للصدأ من النوع (400) (سلبي) .

سبائك النحاس مع النيكل .

البرونز

النحاس

سبائك النحاس الأصفر

الرصاص

(كاثودية – نبيلة)

الفولاذ الغير قابل للصدأ (المجموعات غير ما سبق ذكره أعلاه) (نشط) .

الحديد الزهر

الفولاذ

الكادميوم

الألومنيوم

الخارصين

الماغنسيوم

(أنودية – نشيطة)

على أنه لا يجب أن يحدث لدينا تداخل وخلط بين السلسلة الجلفانية الكهروكيميائية العادية فإن السلسلة الأخيرة تحدد جهد التوازن للفلزات النقية عندما تتواجد في محاليل تحتوي على وحدة واحدة من وحدات النشاطية من أيونات الفلز نفسه أما السلسلة الجلفانية فهي وكما هو موضح بالجدول

رقم (١) تدرج الجهد الكهروكيماوي والسبائك عندما تتواجد في مياه البحر .

وعندما تستخدم السلسلة الجلفانية وكما هي موضحة بالجدول رقم (١) فإنه يمكن القول وكقاعدة عامة أن التآكل الجلفاني أكثر احتمالاً من حيث إمكانية حدوثه بين فلزين مختلفين كلما ابتعد الفلزان عن بعضهما البعض في هذه السلسلة الجلفانية وفي هذا الازدواج الفلزي يصبح الفلز الأكثر نشاطاً هو الأنود في خلية التآكل ويتآكل بمعدل أكبر من معدل تآكله عندما يتآكل بمفرده ودون اشتراكه في ازدواج مع فلز آخر .

ومن ناحية أخرى فإن الفلز الأكثر نبلاً يعمل ككاثود ويتآكل بمعدل أقل بكثير من معدل تآكله عندما يتآكل بمفرده في نفس الوسط ودون اشتراكه في ازدواج مع فلز آخر .

فمثلاً يشاع استخدام الفولاذ المجلفن (أي المغطى بطبقة من الخارصين) ليقاوم فعل التآكل الجوي . ولما كان الخارصين أشد نشاطاً ـ من وجهة النظر الكهروكيميائية (انظر السلسلة الجلفانية) فإنه يؤثر كأنود ويتآكل . وإذا ما حدث الآن ثقب في التغطية الخارصينية وظهر منها الفولاذ فإن هذا الفولاذ لن يتآكل شرط أن يكون هناك تلاحم وثيق بين الفولاذ والخارصين .

وهنا يجب التشديد على أن النسبة بين المساحات النشطة والمساحات النبيلة تكون ذات أثر كبير في تحديد معدل التآكل . ومن المعروف أن الفرق في الجهد المتولد بين الفلزات الغير متماثلة والمشتركة في ازدواج فلزي فإنه يتسبب في سريان تيار كهربي . ويتوقف معدل التآكل على كثافة التيار كلما قلت المساحات النشطة إذا ما قورنت بمقدار المساحات النبيلة . ومن هنا يمكن

القول أن التآكل الجلفاني يكون ذا أثر كبير إذا كانت النسبة بين المساحة الكاثودية والمساحة الأنودية كبيرة .

وإذا كانت مشكلة التآكل التي يجب أن نتصدى لها هي من نوع التآكل الجلفاني فإن العلاج يكمن في أي من الطرق التالية :

١ ـ إذا كان من الضروري استخدام فلزين غير متماثلين فيجب اختيار هذين الفلزين بحيث يكونا متقاربين في السلسلة الجلفانية .

٢ ـ أيضاً إذا كان من الضروري استخدام فلزين غير متماثلين فيجب مراعاة أن تكون المساحة الأنودية كبيرة بالنسبة للمساحة الكاثودية لأنه لو حدث العكس فإن كثافة التيار عبر المساحة الأنودية تكون كبيرة مما يؤدي إلى حدوث التآكل وبعمق أشد .

٣ ـ إذا كان من الضروري تواجد فلزين غير متماثلين في المنشأ الفلزي فيجب استخدامها بعد تطبيق عازل كهربي بينهما . ويفيد هذا العازل في عدم تحقيق التلامس الكهربي بين الفلزين ويعوق تكون خلية التآكل الجلفانية . على أنه يجب أيضاً تطبيق العازل بطريقة جيدة وبحيث لا يسمح بتحقيق التوصيل الكهربي بين الفلزين الغير متماثلين بنواتج عملية التآكل الصلبة والتي قد تتكون أثناء خدمة المنشأ (انظر شكل ٣) .

٤ ـ عند استخدام تغطيات فلزية لحماية الفلز من التآكل يجب مراعاة ما يلي :

(أ) إذا كانت التغطية من فلز أكثر نشاطاً فإنه يجب مراعاة أن تغطي التغطية أكبر قدر من المساحة المراد تغطيتها وإذا ظهرت بعض الثقوب بها فإن الفلز المغطى سوف يظهر منها ويؤثر ككاثود ويتآكل بمعدل محدود .

(ب) إذا كانت التغطية من فلز أكثر نبلاً أو أقل نشاطاً فإنه يجب مراعاة أن تكون التغطية كاملة وتامة لأنه لو تواجد بهذه التغطية بعض الثقوب

فإن الفلز المغطى سوف يظهر منها ويؤثر كأنود ويتآكل إلا أن التآكل في هذه الحالة يكون أعنف من التآكل الذي يمكن أن يحدث في حالة غياب التغطية الفلزية الأكثر نبلاً ويرجع السبب في ذلك أن المساحة الأنودية الظاهرة من الثقب تكون صغيرة جداً مقارنة للمساحة الكاثودية مما يؤدي إلى تعميق الثقب وتكون حفرة عميقة وهذا النوع من التآكل بالغ الخطورة إذ أنه يؤدي إلى انهيار المنشأ دون سابق انذار ولذلك يعم القول بأنه إذا لم تكن التغطية الأكثر نبلاً كاملة ومتواصلة ومتماسكة مع بعضها البعض وفي حالة تلاحم مع الفلز المغطى وفي حالة تواصل وتكامل فإن وجودها يكون أسوأ من عدم وجودها على الاطلاق .

٥ ـ إذا كان من الضروري استخدام فلزين غير متماثلين فإنه يمكن استخدام فلز ثالث بينهما على أن يتم اختيار الفلز الثالث بحيث يكون أكثر نشاطاً من كلا الفلزين ومما يؤدي إلى تآكله هو دون تآكل الفلزان المختلفان المشتركان في تكوين المنشأ الفلزي .

ومما تقدم يتضح أن التآكل الجلفاني يمكن استخدامه في بعض الأحيان للحد والسيطرة على التآكل وهذا ما سوف نتناوله بالتفصيل في مثال آخر .

ويمكن تناولُ التآكل الجلفاني بالدراسة باستخدام منحنيات الاستقطاب لكل من الأنود والكاثود وكذلك يمكن في بعض الأحيان التنبؤ بالتآكل الجلفاني باستخدام جهود الأكسدة والاختزال للفلزين المأخوذين محطاً للاعتبار .

فعلى سبيل المثال وكما هو موضح بالشكل رقم (٤ ـ أ) فإنه يمكن ملاحظة أنه ولنفس التفاعل الكاثودي فإنه كلما اشتد نشاط الفلز (B) كلما زاد معدل تآكله عن الفلز الأكثر نبلاً (A) إلا أن السلسلة الكهروكيميائية لا يمكن لها في كل الأحوال أن تتنبأ بالتآكل الجلفاني لأن هناك عوامل ومؤثرات أخرى يجب عدم إهمالها وأخذها محط الاعتبار . ولتوضيح ذلك دعنا نتدارس

الشكل رقم (٤ - ب) والذي يوضح منحنيات الاستقطاب لفلز نشط يعمل أنود (M) وكاثود من نفس الفلز وأيضاً عندما يتواجد كاثود من فلز آخر وليكن (N) في محلول حامض مخفف فإذا ما تآكل الفلز (M) بمفرده فإن التيار (والممثل لمعدل التآكل) يكون مساوياً له (I_{corr}) وعندما يتلامس مع الفلز (N) ويصبح الأخير كاثود فإن النتيجة هي زيادة معدل التآكل وتيار التآكل ليتخذ القيمة ($I_{corr\text{-}galv.}$) والآن لماذا يكون منحنى الاستقطاب الكاثودي للفلز (N) متواجداً ناحية اليمين أكثر من منحنى الاستقطاب الكاثودي للفلز (M) نفسه ؟ وللاجابة على هذا السؤال فإنه يتحتم علينا العودة من جديد إلى بعض الأساسيات لنظرية الجهد القطبي . فنحن نعلم أنه إذا ما غمر فلز في محلول يحتوي على أيوناته فإن هناك فرقاً في الجهد يتولد بين الفلز والمحلول الأليكتروليتي ويرجع السبب في ذلك الجهد إلى ميل ذرات الفلز للذوبان في المحلول الألكتروليتي على صورة أيونات مختلفة وراءها الكترونات على الساق الفلزية ومن هنا يكتسب المحلول بالقرب من سطح القطب شحنة كهربية موجبة كما تكتسب الساق الفلزية شحنة كهربية سالبة وينشأ كنتيجة لذلك فرقاً في الجهد بين الفلز والمحلول ويزداد هذا الفرق في الجهد من حيث المقدار كلما زاد عدد ذرات الفلز المتحولة إلى أيونات والراحلة إلى المحلول . ولكن من ناحية أخرى فكلما زاد عدد الأيونات الراحلة إلى المحلول كلما زادت كثافة الشحنة الكهربية السالبة المتراكمة على الساق الفلزية ونتيجة لذلك تصبح عملية تأين وذوبان ذرات الفلز أكثر صعوبة مع الوقت أي أن عملية التأين هذه تتناقص من حيث السرعة مع الزمن . وأيضاً كلما زادت كثافة الشحنة الكهربية المتراكمة على الساق الفلزية كلما زادت فرصة إعادة جذبها من جديد ناحية الفلز ليعيد تعادلها وترسيبها وعملية الترسيب هذه تكون بطيئة في البداية لكنها تزداد من حيث السرعة والزمن .

وكنتيجة لذلك يكون ما يحدث بالفعل عند القطب هو تفاعلين ذوبان يتناقص من حيث السرعة مع الزمن وإعادة الترسيب ويقال أن القطب قد

وصل إلى مرحلة التوازن ويصبح عدد الأيونات الذاتية في المحلول مساوياً تماماً لعدد الأيونات المعاد تعادلها ولما كانت هذه الأيونات مشحونة فإنها تعتبر تياراً كهربائياً سارياً إلى خارج القطب أو عائداً إليه وذلك وعلى الرغم من عدم خروج أو دخول تيار كهربي خارجي من أو إلى القطب إذ أن المحصلة النهائية تكون مساوية للصفر إلا أن هناك تيار يتبادل من القطب وإليه وعادة يشار إلى هذا التيار بالتيار المتبادل ويشار إليه بالرمز (i_0) ويجب أن يكون معلوماً أن قيمة هذا التيار المتبادل تختلف من حيث المقدار من عملية قطبية إلى أخرى ، فعلى سبيل المثال يتأين غاز الهيدروجين أو تتعادل أيوناته حسب المعادلة ($H_2 \rightarrow 2H^+$ ، $2H^+ \rightarrow H_2$) إلا أن عملية التأين هذه تحدث بسرعات مختلفة على سطوح الفلزات المختلفة . فهي تحدث بسرعة عالية للغاية على سطح البلاتين وعليه فإن قيمة التيار المتبادل تكون أكبر بكثير من قيمة التيار المتبادل على فلز الخارصين ويجب أن يكون معلوماً أن قيمة كل من الجهد القطبي والتيار المتبادل مقارنة للسرعة التي يحدث بها على فلز الخارصين الكهروكيميائية الحادثة عنده وذلك قبل أن يدفع إليه تيار كهربي خارجي أو يسحب منه تيار كهربي إلى الخارج أو بعبارة أخرى قبل ظهور ظاهرة الاستقطاب عليه .

والآن إذا ما عدنا من جديد إلى الشكل رقم (٤ ـ ب) فإنه يكون من الواضح أن قيمة التيار المتبادل للهيدروجين على الفلز (M) أعلى بكثير من قيمته على الفلز (N) وهذا ما أدى إلى أن يبدأ منحنى الاستقطاب الكاثودي للفلز (N) من ناحية اليمين أكثر من منحنى الاستقطاب الكاثودي للفلز (M) ولمعدل محدود من الاستقطاب فإن تواجد هذا الفلز (N) في حالة تماس مع الفلز (M) فإن ذلك سوف يؤدي إلى معدل أكبر للتآكل . وعلى ضوء ما تقدم نستطيع القول بأن الفلزات المتقاربة في السلسلة الكهروكيميائية يمكنها أن تكون خلايا تآكل جلفانية إذا كان كثافة التيار المتبادل للتفاعل الأنودي والكاثودي عليها مختلف إلى حد كبير . وهذا يوضح أنه ليس فقط التباعد من

حيث المواضع للفلزات في السلسلة الكهروكيميائية هو الذي يحدد إمكانية حدوث التآكل الجلفاني ولكن قيمة التيار المتبادل أيضاً يكون لها دور كبير . ومن هنا نرى فلزات متباعدة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية لا تكون خلايا جلفانية خطيرة لأن قيمة التيار المتبادل عليها متقارب وعلى النقيض من ذلك فإن هناك فلزات متقاربة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية تكون خلايا تآكل جلفانية خطيرة لأن قيمة التيار المتبادل عليها متباعد . وهذا يفسر الاستخدام المتكرر للسبائك التي أساسها النحاس جنباً إلى جنب مع الفولاذ الغير قابل للصدأ في المنشآت البحرية دون حدوث مشاكل تآكلية تذكر .

تآكل البري Erosion Corrosion :

أما تآكل البري فإنه يعزي أساساً إلى كل من سوء التصميم والبيئة التي سوف يعمل بها الفلز . وهو يزداد كلما زادت سرعة الوسط الآكل . أيضاً فإن الاصطدامات والارتطامات والتيارات الدوامية للوسط الآكل تكون ذات أثر خطير . وعادة يكون السريان الرقائقي أو الصفائحي أو المنتظم أقل خطراً من التيار الدوامي خصوصاً عند الأكواع والانحناءات ، في الأنابيب أيضاً تكون للعوارض أثر كبير في التخفيف من أثر التصادم والارتطام للوسط الآكل على السطح الفلزي . ويجب الحد من توجيه فتحات الأنابيب في اتجاه جدران الوحدات الصناعية قدر الامكان . أيضاً فإن الأنابيب المصقولة يمكن لها أن تحد من مشكلة تآكل البري خصوصاً إذا تم استخدامها عند مداخل الأنابيب . ولما كان تآكل البري هو أحد صور التآكل الموضعي فإن العلاج يكمن أيضاً في التعرف على تلك المواضع المعرضة لمثل هذا النوع من التآكل وذلك أثناء خطوة التصميم بحيث يمكن تنفيذها بطريقة تسهل استبدالها مع استهلاك أقل قدر ممكن من الوقت والجهد .

وفي الحالات الخاصة والتي يحدث بها تجاويف نتيجة للتآكل فإن العلاج

يكمن في صقل السطح وجعله أملساً تماماً مما يقلل من المراكز التي تكون الفقاقيع الغازية والتي تكون السبب المباشر في مثل هذا النوع من التآكل . وأيضاً يمكن الحد من تآكل البري بزيادة قطر الأنبوب بحيث يتحول السريان به من النوع الدوامي أو الأهوج إلى نوع السريان المنتظم أو الرقائقي وبالتالي يقل الاحتكاك وتآكل البري . أما التآكل التفتتي فهو صورة أخرى من التآكل والتي يمكن التصدي لها أثناء عملية التصميم وقبل عملية التنفيذ . ويحدث هذا النوع من التآكل نتيجة تحرك وانزلاق سطحين فلزين يعملان تحت حمل معاً أحدهما مقابلاً للآخر . ويكمن العلاج في هذه الحالة في تشحيم تلك السطوح بحيث يسهل تحركهما على بعضهما البعض أو زيادة درجة خشونة السطح إلى الدرجة التي تعوق تلك الحركة وبالتالي الحد من مشكلة تآكل البري .

التآكل التشققي الاجهادي Stress- Corrosion Cracking :

يمكن للتصميم أن يؤثر في التآكل التشققي الاجهادي من عدة اتجاهات . فالتصميم السيىء يهيىء البيئة المناسبة لحدوث مثل هذا النوع من التآكل كما يحدث داخل الشقوق كذلك فإن سوء التصميم يتيح الفرصة لتواجد الاجهادات العالية والتي تنشط مثل هذا النوع من التآكل ويكمن العلاج في هذه الحالة في تجنب أو تصريف هذه الاجهادات بالعمليات الميتالورجية المعتادة (كالتلطيف مثلاً) للحد من تواجد الاجهادات الميكانيكية العالية الموضعية كلما أمكن ذلك .

ويعد تواجد إجهاد الشد ضرورياً لحدوث الشروخ ولكن يجب أن يكون معلوماً أن تلك المنشآت والتي تتعرض لاجهادات ضغط تتعرض في الوقت ذاته لاجهادات الشد . وقد تكون إجهادات الشد هذه غير موجودة على السطح الملامس للوسط الآكل مما لا يتيح الفرصة لظهور مشكلة هذا النوع من التآكل وعادة يمكن التصدي للتآكل التشققي الاجهادي بتطبيق

إجهاد ضغط . إلا أنه لا ينصح باتباع مثل هذا الأسلوب إذا كانت هناك فرصة لتكون غاز الهيدروجين داخل الشقوق لأن هذا يزيد من انتشارية هذا الغاز من الطبقات المعرضة لاجهاد الضغط إلى تلك المعرضة إلى إجهاد الشد .

وتشمل تلك الاجهادات التي تعزى إلى سوء التصميم تلك الاجهادات الناتجة من سوء التشييد والتصنيع مثلاً استخدام الوصلات ذات الحجم الغير مناسب . ويمكن أيضاً الحد من تآكل الشقوق الاجهادي بتجهيز السطح وصقله ويمكن لعمليات التشكيل والتشغيل والصنفرة أن تكون مؤذية وخطرة للفلز إذا كانت :

١ ـ تزيد من درجة خشونة السطح وتزيد من الاجهادات المخزونة به .

٢ ـ تولد شقوق صغيرة وحتى لو لم ترى بالعين المجردة .

٣ ـ تحدث تغيرات ميتالورجية عند السطح مثل التغير الذي يحدث في نسب الأطوار المختلفة وبسبب الحرارة المتولدة والاجهادات المطبقة أثناء تلك العمليات .

وعموماً فإن السطوح النظيفة المصقولة المتحررة من الاجهادات تحد من فرص تآكل الشقوق الاجهادي .

وهذه الظروف تزيد من مقاومة الفلز لمثل هذا النوع من التآكل ولو أنها لا تعد كافية كلية .

الخبرات باللحام :

عادة يستخدم اللحام لقهر مشاكل التصميم (انظر شكل رقم (١)) ولكن على الرغم من ذلك فإن للحام مشاكله إذا لم يجري بالطريقة الصحيحة . كما يمكن أيضاً للحام أن يكون ضاراً نظراً للتغيرات الميتالورجية التي يمكن أن تحدث أثناء إجراؤه .

تآكل أطراف الحبيبات End- Grain Corrosion :

المقاومة للتآكل للمشغولات الفلزية في وسط معين تتوقف على الاتجاه التي تدرس فيه فهي تختلف إذا ما قيست في الاتجاه الطولي عما إذا قيست في الاتجاه العرضي أو المستعرض وذلك عند التشكيل على الساخن أو البارد .

وتكون المقاومة للتآكل في الاتجاه العرضي في أحيان قليلة محدودة مما يتسبب في نوع من التآكل يسمى تآكل أطراف الحبيبات وتكون طرق التصدي لهذا النوع من التآكل وكما هي موضحة بالشكل رقم (١) .

توصيات عامة : ـ

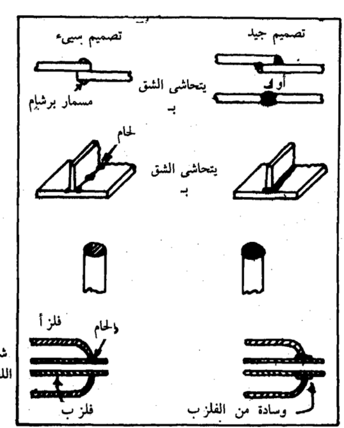
هناك عدة نواحي يجب مناقشتها جنباً إلى جنب مع التصميم وهي كل من اختيار مواد الانشاء والتشييد إضافة إلى الجوانب الاقتصادية والعمر الأدائي أو الوظيفي للوحدة المقترحة مع حجم الاستثمارات المطلوبة لتنفيذ الوحدة ولما كانت هذه الجوانب تحتاج إلى دراسة واسعة فإننا سنفرد لها مقال خاص قائم بذاته .

إلا أن أهم الجوانب التي يجب لفت الأنظار إليها الآن هي تلك الوحدات أو خطوط الانتاج أو أجزاء خطوط الانتاج والتي يجري تشغيلها في ظروف خارج الحدود المسموح بها من الناحية التآكلية بقصد زيادة الانتاج . ومن الأمثلة الشائعة بهذا الخصوص هو التشغيل عند درجات حرارية تفوق الدرجة الحرارية المسموح بها من وجهة النظر التآكلية وواضح أن هذا التصرف يكون تصرفاً غير حكيم على المدى الطويل لأنه سوف يعجل من التآكل ويقلل من العمر الأدائي أو الوظيفي للوحدة أو خط الانتاج .

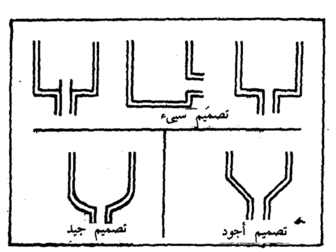
أيضاً من ضمن التوصيات العامة التي يجب التأكيد عليها هي السيطرة على تركيب الوسط الآكل بحيث يكون ضمن الحدود المسموح بها عند اختيار مواد الانشاء والتشييد لأن تواجد بعض الشوائب الغير مأخوذة في الاعتبار

أثناء اختيار مواد الانشاء والتشييد مثل أيونات الكلور أو بعض المعلقات التي يمكن أن تترسب قد يؤدي إلى تآكل تنقري خطير . ومن ثم فإنه يجب فحص الوسط المتعامل معه وملاحظة أي تغيرات فيه والتصدي لهذه التغيرات فور حدوثها وقبل أن يستشري خطرها وتؤدي إلى انهيار الوحدة دون سابق إنذار .

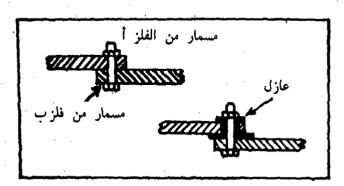
وفي النهاية فإن هناك عنصر مهم أيضاً يقع تحت عنوان التصدي للتآكل بالتصميم الهندسي الجيد ألا وهو اختيار موقع المصنع . وعلى الرغم من أن فرص الاختيار لموقع المصنع تكون محدودة إلا أن من المهم معرفة الجو المحيط بموقع المصنع المقترح فمثلاً إقامة وحدات من الفولاذ الغير قابل للصدأ بالقرب من أبراج امتصاص غاز كلوريد الهيدروجين يتيح الفرص لحدوث تآكل التشقق الاجهادي لهذه الوحدات .



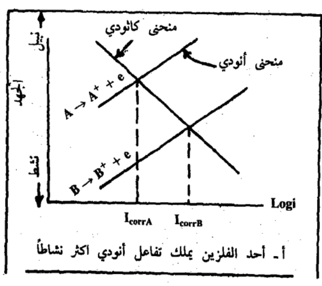
شكل (١)
اللحام يحد من التآكل



شكل (٢) التصفية وسيلة لمقاومة التآكل

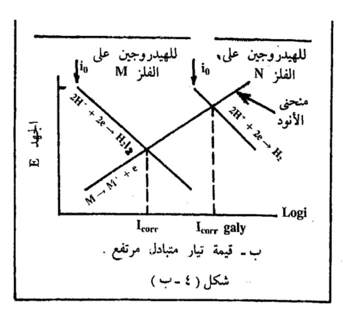


شكل (٣) استخدام عازل لمنع تكون الخلايا الجلفانية



أ ـ أحد الفلزين يملك تفاعل أنودي اكثر نشاطاً

شكل (٤ ـ أ).



ب ـ قيمة تيار متبادل مرتفع .

شكل (٤ ـ ب)

ثالثاً : التصدي للتآكل بالحمايات الأنوديّة والكاثوديّة

الحماية الكاثودية والحماية الآنودية طرق للتخلص أو تقليص معدل التآكل للمنشآت الفلزية والوحدات الصناعية الفلزية ، رهي بالتالي تحد من تكاليف الصيانة والاحلال والاستبدال وتسمح كذلك باستخدام مواد أرخص للانشاء والتشييد . أيضاً فهي تمكن من استخدام مقاطع أكثر رقة من مواد الانشاء والتشييد مما يحد من كلفة الأساسات .

فمن المعروف أنه عندما يتآكل فلز يمر تيار كهربي بين المساحات الآنودية والمساحات الكاثودية المتواجدة على سطح الفلز وأنه كلما زادت قيمة هذا التيار كلما زاد معدل التآكل والآن إذا استخدمنا دائرة كهربائية خارجية . فإنه يمكننا فرض تيار كهربائي إضافي على الفلز ، ومن ثم نتمكن من تغيير السيطـرة على معدل التآكل الخاص به .

ونحن نستطيع أن نطبق تيار معاكس لايقاف التآكل تماماً (كما هو الحال في الحماية الكاثودية) أو كما هو الحال في بعض الحالات فإننا يمكن أن نضبط من جهد الفلز المتآكل بحيث يبقى الفلز معرضاً للتآكل ولكن بمعدل أقل لأنه يكون على هذه الصورة سلبياً (وكما هو الحال في الحماية الآنودية) .

وكلا الطريقتين شائعتين تماماً في التطبيقات التجارية والصناعية كطرق ناجحة للحماية من التآكل .

أساسيات الحماية الكاثودية :

في حالة الحماية الكاثودية فإننا نربط الفلز بدائرة كهربية خارجية بحيث يتصرف كلية ككاثود . وبالتالي فلن تتواجد عليه أي مساحات آنودية وتبعاً لذلك فإنه لن يتآكل . وهذه الطريقة مستخدمة منذ حوالي أكثر من ١٦٠ عاماً ويمكن تطبيقها على جميع الفلزات ولكنها تستخدم بصفة خاصة للمنشآت الفولاذية . وفي هذا النوع من طرق الحماية لا بد أن يكون الوسط الآكل اليكتروليتيا . وأهم التطبيقات لهذه الحماية من التآكل هو الوقاية من التآكل بفعل التربة (كخطوط الأنابيب المدفونة) وعادة تستخدم الحماية الكاثودية جنباً إلى جنب مع التغطيات .

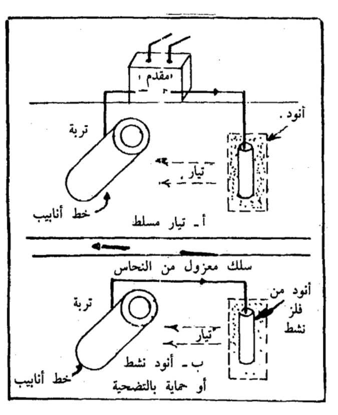
وهناك نوعان من الحماية الكاثودية هما :

(١) حماية كاثودية باستخدام تيار كهربي خارجي مسلط .

(٢) حماية كاثودية جلفانية أو حماية باستخدام مبدأ التضحية .

الحماية الكاثودية باستخدام التيار الخارجي المسلط :

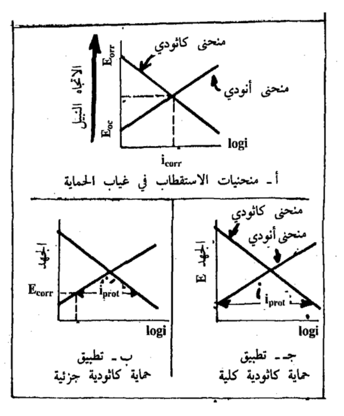
بعبارة بسيطة يمكن تعريف الحماية الكاثودية بأنها دفعة تيار كهربي إلى داخل الفلز بمعدل مساوي أو أكبر من معدل خروجه من الفلز عندما يتآكل ، ويمكن تحقيق ذلك عن طريق ربط الفلز المراد حمايته بمصدر كبير من التيار المستمر وقضيب آخر ليؤثر كأنود . أما الطريقة الشائعة لاجراء ذلك فهي تقويم التيار المتردد وفي الشكل (١ - أ) ويجب أن يتواجد هناك مسار للتيار بين الأنود والكاثود أي بين الأنود والفلز المراد حمايته حتى تتحقق الحماية .



شكل (١) حماية كاثودية لخط أنابيب مدفون

ويمكن للأنود أن يكون من مادة خاملة أو من مادة نشطة تتهدم وفي هذه الحالة يجب إحلالها واستبدالها دورياً وعلى فترات زمنية محسوبة . ومن ضمن الأنودات الشائعة الاستعمال ما يلي : خردة الحديد ، الحديد السيلكوني ، الكربون ، الفولاذ غير القابل للصدأ أو البلاتين . وعادة يدفن الأنود في وعاء خزفي أو وعاء مصنوع من الجبس لتحسين التوصيل الكهربي بينه وبين التربة المحيطة به .

وفي التطبيقات البسيطة يمكن استخدام أنود واحد إلا أنه في خطوط الأنابيب الطويلة فإن ذلك سوف يتطلب بطبيعة الحال عدة أنودات تتوزع عبر طول الأنبوبة .



شكل (٢) تيار الحماية الكاثودية

أما تقدير الاحتياجات من الطاقة الكهربائية وطرق توزيع الأنودات عبر طول الأنبوب فإنها تخضع إلى حد كبير إلى الخبرة وتتطلب تطبيق مبدأ المحاولة والخطأ . وأما مدى كفاءة تطبيق الحماية الكاثودية على مجموعة ما فإنه يمكن تقديرها من قياسات الجهد الكهربي عبر طول الخط المقام الحماية عليه ويستخدم لهذا الغرض قطب مرجعي من النحاس مع كبريتات النحاس .

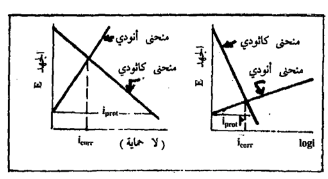
ويمكن للمنشأ الفولاذي المدفون أن يملك جهد تآكل يساوي ٠,٥ فولت عندما يقاس مقابلاً للقطب النحاسي مع كبريتات النحاس ، وعندما يكون هذا القطب غير مطبق عليه أي نوع من الحماية وفي هذه الحالة يكون من المطلوب استقطاب هذا الجهد إلى ـ ٠,٨ فولت أو أكثر إذا ما أريد تطبيق

حماية كاثودية تامة عليه . والآن إذا تم رصد قيمة للجهد الخاص بهذا القطب مقدارها ـ ٠,٦ فولت خلال الاختبارات الروتينية الدورية . فإن خللاً ما يتواجد في هذه الحماية . ويمكن تدارك الأمر باستخدام مزيد من التيار أو مزيد من الأنودات أو تغيير في مواضعها أو مزيد من العزل الجيد للسطح المراد حمايته .

ولعله من المفيد الآن توضيح كيفية تحديد كثافة التيار اللازم لتطبيق الحماية الكاثودية وذلك باستخدام منحنيات الاستقطاب . وإذا تم تطبيق حماية كاثودية بتيار كثافته Icorr فإن جهد التآكل في هذه الحالة يتخذ القيمة Ecorr ويصبح معدل التآكل متناسباً مع قيمة كثافة تيار التآكل Icorr .

أما إذا أريد تطبيق حماية كاثودية تامة على المنشأ فإن ذلك يتطلب تطبيق تيار كثافته Iport وذلك حتى يمكن الوصول بقيمة جهد الآنود إلى قيمة مساوية لقيمة جهد الدائرة المفتوحة Eoc (حيث OC تمثل جهد الازدواج الناشيء عن تلامس الفلز مع ايوناته CM/ M . .وفي هذه الحالة لن يحدث تآكل على الاطلاق .

ومما تقدم يتضح أنه يمكن اتخاذ منحنيات الاستقطاب كوسيلة لتقدير كثافة التيار اللازمة لتطبيق حماية كاثودية على منشأ فلزي ما . إلا أن حالة الاستقطاب للمنشأ تحت ظروف الخدمة قد تختلف عن تلك التي يتم الحصول عليها مختبرياً إلا إذا كان الاختبار المختبري يجري تحت نفس ظروف خدمة المنشأ الفعلية ، إلا أنه وكملاحظة عامة كلما زاد معدل التآكل كلما زادت كثافة التيار اللازم لتطبيق الحماية الكاثودية على المنشآت الفلزية . ولو أنه لا توجد قاعدة عامة بهذا الخصوص لأنه لا توجد علاقة مباشرة بين هذا وذلك ولكن درجة الاستقطاب الكاثودي تكون هي العامل المسيطر في النهاية ، وشكل (٣) نرى مجموعتين يتآكلان بنفس المعدل إلا أنهما يتطلبان كثافتين مختلفتين لتطبيق الحماية الكاثودية .



شكل (٣) مدى الاستقطاب يحدد تيار الحماية الكاثودية

الحماية الجلفانية :

تستخدم الحماية الكاثودية بفلز أكثر نشاطاً من المنشأ الفلزي نفسه المراد حمايته للامداد بالتيار الكهربي اللازم لايقاف عملية التآكل ، وعلى هذا الأساس فلا توجد حاجة الآن لاستخدام مصدر خارجي للتيار الكهربي . أما الفلز الأكثر نشاطاً في هذه الحالة فيسمى بالآنود المضحي . فكما رأينا في المقال الأول من هذه السلسلة (تعريف بالتآكل) إنه عندما يتعرض ازدواج من فلزين مختلفين لفعل وسط آكل فإن ذلك يؤدي إلى التعجيل بتآكل الفلز الأكثر نشاطاً وحماية الفلز الأقل نشاطاً من عملية التآكل . وعلى الرغم من أن التآكل الجلفاني تآكل خطر إلا أنه يمكن استخدام خواصه في التحكم في عملية التآكل .

أما الفلزات الشائعة الاستخدام كأنودات يضحى بها فهي كل من : الماغنسيوم والخارصين والألومنيوم وسبائكها . ويتميز الماغنسيوم بأنه الفلز الذي يملك الجهد الأكثر سالبية (أي يعطي أعلى معدل للتزويد بالتيار) ولذا فهو شائع الاستخدام في الأليكتروليتات ذات المقاومة الكهربية العالية كالتربة .

أما الخارصين فهو الأنود الذي يستخدم في الأليكتروليتات ذات التوصيل الكهربي العالي مثل ماء البحر . أما أقطاب الألومنيوم فإنها يمكن أن

تستخدم كذلك وعلى الرغم من ميلها لتكوين طبقة من الأكسيد الأكثر نبلاً والتي تسبب الكثير من المشاكل في بعض الأحيان . وعند استخدام الآنودات المضحي بها (تلك عدا البالغة النشاط) فإنه يجب دائماً تذكر أن ليس فقط الموقع في السلسلة الجلفانية هو العامل الأساس لتحديد الأثر الجلفاني ولكن يكون لقيمة التيار المتبادل أثر بارز أيضاً . وعادة يستخدم الآنود بحيث لا يكون له أي دور انشائي أساسي يذكر وبحيث يمكن استبداله من آن لآخر بسهولة . ولكن الأمر ليس كذلك دائماً فمثلاً تستخدم أحياناً شريحة من الفولاذ كحامل لأنابيب من الفولاذ الذي لا يصدأ لكي تقوم بحماية الأخيرة ، وبالمثل التغطيات بفلز الزنك على الفولاذ المجلفن يكون هدفها الأساسي عزل الفولاذ عن الجو المحيط ولكنها في الوقت ذاته يمكن أن تحمي جلفانياً المناطق العارية منه من عملية التآكل وتفضل الحماية الجلفانية عن طريقة الحماية الكاثودية باستخدام التيار المسلط عندما يكون التيار المطلوب لتطبيق الحماية صغيراً وكذلك عندما يكون الالكتروليت ذو مقاومة كهربية منخفضة نسبياً في حدود ١٠٠٠٠ أوم / سم ومن الواضح أيضاً أن من مميزاتها أنها لا تحتاج إلى مصدر خارجي للتيار ، ومن ثم فهي تكون مفيدة في حالة المنشآت المدفونة تماماً تحت سطح الأرض كذلك فإن الاستثمارات اللازمة لاقامتها تكون محدودة وهي غالباً ما تكون أكثر الطرق اقتصاداً للحمايات قصيرة الأجل وذلك على الرغم من أن هذه ليست التطبيقات الوحيدة لها .

أما الحماية الكاثودية ذات التيار الكهربي المسلط فإنها تفرض نفسها عندما يكون التيار المطلوب لاقامة الحماية وكذلك مقاومة الالكتروليت مرتفعين وهي تتطلب مصدر رخيص للطاقة الكهربية وتعد مناسبة للحمايات الكاثودية الطويلة الأجل وتطبق على المنشآت الفلزية الضخمة ويمكن تطبيق السيطرة الآلية عليها للحد من تكاليف الصيانة والتشغيل .

مشاكل الحماية الكاثودية :

الحماية الكاثودية ليست خالية من المشاكل ولها قيودها وبغض النظر عن البنود المكلفة والتي تتطلب أصول ثابتة مرتفعة إضافة إلى تكاليف الصيانة فإن هناك بعض المشاكل الفنية وأكثر هذه الصعوبات خطراً كما أنها في الوقت ذاته أكثرها شيوعاً هو تأثير التيارات الشاردة من الحماية الكاثودية على المنشآت الفلزية المجاورة . وفي الشكل (٤) نجد في الجزء (أ) منه هناك حماية كاثودية جيدة مطبقة على خط أنابيب (أ) وأن التيارات الشاردة من هذه الحماية قد تسبب زيادة في معدل تآكل خط الأنابيب (ب) غير المطبق عليه حماية وقد يؤدي هذا الوضع إلى مشاكل قانونية وفنية معقدة ويوضح هذا الوضع الشكل رقم (٤ أ) وفي الشكل (٤ ب) فهو يمثل طرق التغلب على هذه المشكلة فنياً كما يمكن التغلب على مشكلة التيارات الشاردة من الأنودات باستخدام آنودات عميقة للغاية عندما تكون المنشآت الفلزية المجاورة تتواجد تحت سطح الأرض مباشرة ، إلا أنه يجب التأكيد على ضرورة اجراء مسح ميداني لكافة المنشآت الفلزية المتواجدة في المساحة المنتوي اقامة الحماية الكاثودية بها ومثل هذا الفحص سوف يبين أماكن تواجد المنشآت الفلزية المجاورة وسوف يوضح مصدر ونوع الحماية المقامة عليها .

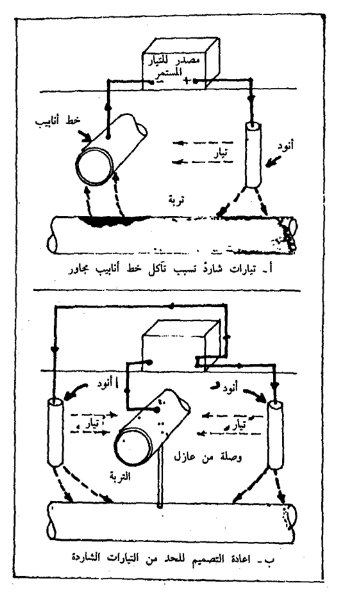
ومن ضمن المشاكل الأخرى المتعلقة بالحماية الكاثودية هي تلك التفاعلات الكهروكيميائية والتي تحدث عند سطح المنشأ الفلزي المطبق عليه الحماية الكاثودية لأنه سوف يتصرف ككاثود في الدائرة الكهربية المقامة للحماية الكاثودية فعلى سبيل المثال إذا كان التفاعل الكاثودي هو اختزال الهيدروجين فإن هذا قد يؤدي إلى تأثير خطير على المنشأ الفلزي نفسه فقد يؤدي هذا الهيدروجين إلى ظهور بثرات على سطح الفلز . كذلك إذا كان السطح الفلزي مغطى فإن هذا الهيدروجين سوف يتسبب في تهدم هذه التغطية . وفي بعض السبائك يكون في مقدور الهيدروجين المتولد النفاذ إلى داخل التركيب البنائي للسبائك متسبباً في حدوث شروخ وتصدعات بها

خصوصاً إذا كانت هذه السبيكة مجهدة . كذلك فإن التفاعل الكاثودي قد يسبب العديد من المشاكل بسبب تراكم أيونات الهيدروكسيل هناك وزيادة قلوية الوسط تبعاً لذلك كنتيجة مباشرة لتعادل أيونات الهيدروجين إذ أن هذا الوسط يكون مؤذياً للفلزات ذات الصفات المترددة مثل فلز الألومنيوم ولكن في الوقت نفسه يكون ذو فائدة كبيرة في حالة المنشآت الفولاذية إذ يمكن لهذا الوسط حماية المنشأ الفلزي من التآكل عندما يحدث توقف للتيار المسلط عليه كحماية له لأي سبب من الأسباب نتيجة لتأثيره كمعوق .

وهذه المشاكل المرتبطة بالتفاعلات الكاثودية تكون أكثر وضوحاً عندما يكون المنشأ الفلزي واقعاً تحت تأثير حماية كاثودية مفرطة (أو زائدة عن الحد) أو بمعنى آخر عندما يكون الجهد المسلط على المنشأ أكبر من جهد الدائرة المفتوحة (جهد الازدواج الناشىء عن تلامس الفلز مع ايوناته) أو عندما تستخدم انودات مضحى بها نشطة للغاية مقارنة بالفلز المراد حمايته . ولذا يتوجب باستمرار استخدام ذلك القدر من الحماية الكاثودية اللازمة لتحقيق التغطية بهذه الحماية الكاثودية ودون افراط فيها .

وهناك الكثير من المشاكل الأخرى التي تواجه الحماية الكاثودية والتي يجب حلها خصوصاً عندما تطبق هذه الحماية الكاثودية على المنشآت الفلزية المدفونة . ومن أهم هذه المشاكل الخواص التآكلية للتربة والتي قد تتغير مع تغير حالتها من التهوية (التعرض للهواء) وكذلك مع تغير مقاومتها الكهربية من موقع إلى موقع آخر . كذلك فإن تواجد أنواع معينة من البكتريا يمكن أن يغير من قيمة جهد التآكل .

وكل من هذه المتغيرات تؤثر في عملية التآكل إلى درجة أنه عبر طول الأنبوب الواحد فإنه قد يستلزم الأمر السيطرة على الحماية الكاثودية من منطقة إلى أخرى وذلك بقياسات الجهد إضافة إلى الخبرة العملية .



شكل (٤) تأثير التيارات الشاردة على خطوط الأنابيب

وعلى الرغم من تواجد المشاكل العديدة المختلفة والتي سبق الإشارة إليها فإن الحماية الكاثودية شائعة الانتشار بنجاح . وأما المناقشة السابقة فإنها تؤكد على اختيار المادة المناسبة والقدر المناسب من الحماية الكاثودية وفقاً والظروف حتى تكون النتائج ناجحة وخالية من المشاكل .

اقتصاديات الحماية الكاثودية :

تشمل تكاليف تطبيق الحماية الكاثودية تكاليف كل من : التصميم ، الأجهزة ، نصب أجهزة الحماية وإقامتها ، الفحص ، الصيانة والاحلال والاستبدال ، إضافة إلى تكاليف التشغيل ، أي تكاليف التيار الكهربي المسلط لإقامة الحماية أما نسبة مساهمة كل بند من البنود السابقة في التكاليف الكلية للحماية الكاثودية فهي تتوقف إلى حد كبير على مدى التغطية المطبقة على المنشأ المراد حمايته . فقد تكون تكاليف الحماية الكاثوديه صغيرة للغاية إذا كان المنشأ الفلزي جيد التغطية ويتمتع بجودة التصميم من وجهة النظر التآكلية (انظر التصدي للتآكل بالتصميم الهندسي الجيد مقال) اضافة إلى جودة العزل المطبق عليه والتقدير الدقيق لمقدار الوفر في التكاليف الناشىء من تطبيق الحماية يكون أمراً صعباً . فإضافة إلى الوفرات المباشرة الناتجة من إطالة العمر الأدائي أو الوظيفي للمنشأ الفلزي فإنه يكون من الممكن استخدام مواد أرخص من مواد الانشاء والتشييد وأيضاً يكون من الممكن استخدام مقاطع أرق .

وإضافة إلى ما تقدم توجد بعض الوفرات غير المباشرة وهذه الوفرات هي التي لا يمكن تقديرها كمياً وهي تشمل كل من : عدم تعرض المنشأ للتوقف من آن إلى آخر ، عدم فقد منتجات قيمة ، زيادة الأمان ضد الحوادث والانهيارات ومخاطر الإنطلاق للمواد الضارة والسامة اضافة إلى الحد من التلوث . ففي غياب الحماية من التآكل تكون تكاليف الاحلال والاستبدال والتجديد (والتي غالباً ما تجري كل ثلاث سنوات مثلاً) في زيادة مستمرة وهي تكون أكثر بكثير من تكاليف تشغيل الحماية الكاثودية لزمن أطول قد يطول لمدة عشرين عاماً . ويميل الميزان الاقتصادي لمصلحة الحماية الكاثودية كلما طال زمن تطبيقها .

ومما تقدم يكون من الواضح أن الحماية الكاثودية تكون ذات أثر

اقتصادي مؤثر إذا تم تطبيقها لمدى طويل على المنشآت التي يتهددها التآكل ، ولكنها لا تصلح للتطبيق على المنشآت التي لها مستقبل مشكوك فيه مثل خط أنابيب مركب لضخ المياه من بئر يتوقع لها الجفاف بين آن وآخر .

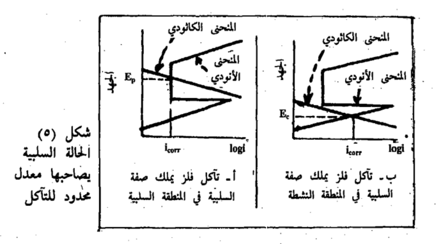
أما أنظمة الحماية الكاثودية فلقد تعرضت لتطور مستمر طوال الحقبة الماضية حيث تعرضت الأجهزة كالأنودات ومقومات التيار إلى تطورات مستمرة بهدف تحسين كفاءتها . كذلك فإن التغطيات تم تطويرها إذ أنها تقدم مساهمة غير مباشرة في تدعيم الحماية الكاثودية . كذلك أجهزة التحكم الآلي في الجهد التي ظهرت في نفس الحقبة السابقة وهي تكون ذات فائدة عظمى عندما يتعرض الوسط المحيط بالمنشأ الفلزي لتغير متكرر في خواصه التآكلية أو عندما يكون المنشأ الفلزي المراد تطبيق الحماية الكاثودية عليه بعيد للغاية إلا أن الحماية الكاثودية لا يمكن تطبيقها على المنشآت الفلزية المعقدة والتي تتكون من أكثر من مادة إنشاء وتشييد واحدة أو تلك المنشآت التي تتعرض لأوساط آكلة مختلفة .

أساسيات الحماية الأنودية :

من الصور المهمة للسيطرة على التآكل الفلزي هي تسليب To) (Passivate الفلز وذلك عن طريق تطبيق تيار كهربي في الاتجاه الذي يجعله أكثر أنودية . ولقد اقترحت الحماية الأنودية سنة ١٩٥٤ وظلت لمدة عشرة سنوات تحت الاختبارات المختبرية . وهذا النوع من الحماية يمكن تطبيقه على تلك الفلزات والسبائك التي تملك صفة السلبية (Passivity) ومن ثم فهي تطبق على الفلزات التالية : الحديد ، الفولاذ غير القابل للصدأ ، التيتانيوم ، الألومنيوم ، الكروم . وكما هو الحال في حالة الحماية الكاثودية فإن الوسط الآكل لا بد وأن يكون اليكتروليتيا حتى يمكن تطبيق هذا النوع من الحماية .

أما صفة السلبية فيمكن تعريفها على أنها مقدرة الفلز على التآكل بمعدل أقل بكثير مما هو متوقع له وفقاً والاعتبارات الثرموديناميكية . وفي الشكل رقم

(٥ ـ أ) موضح شكل منحنى الاستقطاب لفلز يملك صفة السلبية عندما يتآكل وهو في هذه الصورة السلبية بينما يبين الشكل رقم (٥ ـ ب) منحنى الاستقطاب لنفس الفلز عندما يتآكل وهو في الصورة النشطة . ويوضح الشكل (٥ ـ أ) أن معدل التآكل الممثل بكثافة تيار التآكل Icorr للفلز وهو في الصورة السلبية أقل بكثير من تيار التآكل عندما يتصرف الفلز وهو في الصورة النشطة وكما هو مبين بالشكل رقم (٥ ـ ب) . أما الحماية الأنودية فهي ببساطة الطريقة التي يحث فيها الفلز على اكتساب صفة السلبية وذلك باستخدام تيار كهربي خارجي أو بعبارة أخرى بتغير قيمة جهد التآكل من القيمة (E_c) وهي جهد التآكل إلى القيمة (E_p) وهي جهد التسليب .



أ ـ تآكل فلز يملك صفة السلبية في المنطقة السلبية

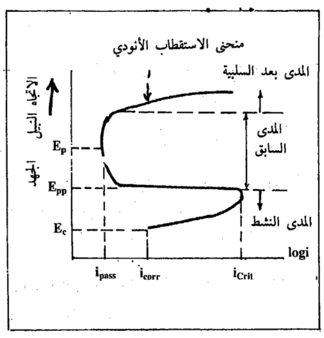
ب ـ تآكل فلز يملك صفة السلبية في المنطقة النشطة

شكل (٥) الحالة السلبية يصاحبها معدل محدود للتآكل

والآن يأتي دور طرح السؤال التالي وهو ما هي المعلومات التي يجب الالمام بها حتى يمكن تقرير أن الحماية الأنودية تكون ذات جدوى . وكما بينا فإنه بادىء ذي بدىء يجب أن يكون الفلز مالكاً لصفة السلبية . وعادة يكون من الممكن الحصول على بيانات تقريبية عن صفات الفلز من هذه الناحية ولكن لن يكون دائماً متوافر لدينا المعلومات المحددة عن تصرف الفلز في الوسط الآكل الذي سوف يعمل به وبالتركيز الموجود أو درجة الحرارة المتواجدة أثناء الأداء ، ومن ثم فإن الأمر يستلزم تحديد منحنيات الاستقطاب للفلز (أو العديد من الفلزات إذا لم تكن مادة الانشاء والتشييد قد تم

اختيارها بالفعل بعد) في المختبر وذلك في ظروف تقارب على قدر الامكان تلك الظروف التي سوف يخدم فيها المنشأ الفلزي .

أما شكل منحنى الاستقطاب في هذه الحالة فهو موضح بالشكل رقم (٦) . والخطوات المعملية اللازمة للحصول على البيانات الضرورية لرسم هذا المنحنى تتطلب العديد من الساعات . ولمزيد من الدقة فإنه يفضل إعادة إجراء الاختبار مرتين أو ثلاث . كذلك فإن معدل تغير الجهد يجب أن يتم ببطء شديد وذلك للتأكد من الوصول في كل مرة إلى مرحلة الاتزان وإلا فإن التقديرات للتيار اللازم لاقامة هذا النوع من الحماية سوف تكون مبالغ فيها إلى حد كبير .



شكل (٦) متغيرات الحماية الأنودية

ومن الشكل رقم (٦) نستطيع أن نرى وبوضوح أنه في غياب الحماية فإن جهد التآكل سوف يكون له القيمة (E_c) وأن معدل التآكل سوف يكون متناسباً مع قيمة كثافة تيار التآكل (Icorr) وهي تعد قيمة عالية من وجهة نظر

الأداء الاقتصادي مما يستدعي دراسة الوضع وتطبيق الحماية الأنودية . (وليس هـذا صحيحاً تماماً دائماً إذ قد يكون السبب هو محاولة تسكين التآكل الموضعي) وذلك عن طريق جعل الفلز يتآكل بمعدل مقداره (Iposs) ولاجراء ذلك فلا بد من نقل جهد التآكل من المدى النشط إلى المدى السلبي ويفضل أن يكون في منتصف المدى السلبي أو عند القيمة (E_p) . ولتحريك جهد التآكل من القيمة (E_c) إلى القيمة (E_p) فإن ذلك يتطلب المرور بالقيمة النشطة أي أنه يتحتم علينا تطبيق كثافة تيار تبلغ قيمتها (Icrit) وبمجرد ما أجرينا ذلك فإن قيمة صغيرة من كثافة التيار تكون مطلوبة لاستيفاء صفة السلبية للفلز . فمثلاً قد يتطلب الأمر تطبيق كثافة تيار مقدارها ٤٠ مللي أمبير / قدم^2 للحصول على صفة السلبية للفلز بينما لا يتطلب استبقاؤ ها أكثر من ١,٠ مللي أمبير / قدم^2 .

أما المتغيرات الأساسية والتي يمكن الحصول عليها من الشكل رقم (٦) في عملية الحماية الأنودية فيمكن تلخيصها فيما يلي :

١ ـ المدى من الجهد الذي يملك فيه الفلز صفة السلبية ويراعي أنه كلما كان هذا المدى أعرض كلما كان ذلك أفضل . وعادة تفضل عدة مئات من المللي فولتات ولكن على العموم بعد المدى في حدود ٥٠ مللي فولت مدى كافياً للتطبيقات التجارية .

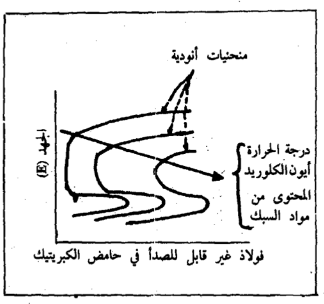
٢ ـ كثافة التيار اللازمة لبداية الحماية (Icrit) وكلما كانت القيمة المطلوبة أقل كلما كان ذلك أفضل .

٣ ـ قيمة تيار السلبية (Ipass) وهو ذلك التيار اللازم لاستبقاء الحماية وترتبط قيمة هذا التيار بقيمة الكلفة العاملة وكلما كانت قيمته صغيرة كلما كان ذلك أفضل .

وقد يكون مدى الجهد السلبي الذي يمكن العمل فيه أعرض قليلاً مما

هو موضح بالشكل زقم (٦) ويفسر سبب ذلك لأنه أثناء الانتقال من (E_p) إلى (E_c) فإن التحول من الصورة السلبية إلى الصورة النشطة قد يحدث عند جهد أكثر نشاطاً (E_{pp}) .

وإذا كنا لا زلنا بصدد الاختبارات المختبرية فإنه يكون من الأفضل دراسة مساهمة التغيرات التي قد تحدث في ظروف البيئة التي يخدم فيها المنشأ الفلزي مثل ظروف التقليب وما هو متوقع للتغير فيها وكذلك الحال بالنسبة لدرجة الحرارة أيضاً تركيز الوسط الآكل اضافة إلى تأثير تواجد الشوائب المتوقعة . . . الخ . فإذا كان المطلوب في النهاية اقامة حماية أنودية جيدة فإن تأثير كافة المتغيرات التي سبق الإشارة إليها على منحنى الاستقطاب يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار .



شكل (٧) : درجة الحرارة ووجود أيون الكلوريد يحدان من إقامة الحماية الأنودية بينما زيادة المحتوى من مادة السبك تحقق الحماية .

وفي الشكل رقم (٧) نجد فيه موضح تأثير المتغيرات المختلفة على شكل منحنى الاستقطاب الأنودي للفولاذ غير القابل للصدأ في محلول حامض الكبريتيك . ومن الشكل نجد من الواضح أنه إذا تواجد أيون الكلوريد

وارتفعت درجة الحرارة فإن استخدام فولاذ غير قابل للصدأ ذو محتوى عال من المادة المستخدمة في عملية السبك يكون أفضل من وجهة النظر الاقتصادية عن إقامة الحماية الأنودية . على أنه تجدر الاشارة بأن الأمر يحتاج في النهاية إلى إقامة موازنة بين تكاليف الحماية وتكاليف استخدام مادة إنشاء وتشييد ذات محتوى عال من المادة السابكة .

ويمكن من منحنى الاستقطاب الأنودي للفلز تقرير عما إذا كان من الممكن تطبيق الحماية الأنودية على الفلز أم لا . كذلك يمكن أيضاً تقدير مقدار التيار اللازم لتطبيق الحماية . ولاجراء ذلك يكون من المطلوب تحديد قيمة كل من (Icrit) و (Ipass) من منحنى الاستقطاب المماثل كما هو موضح بالشكل رقم (٦) إضافة إلى المساحة الكلية للمنشأ الفلزي المراد تطبيق الحماية عليه . والتيار المطلوب سوف يكون كبير بالقدر الذي يحقق الوصول إلى السلبية (Icrit) وهذه سوف تحدد مقدار قدرة مصدر التيار المطلوب ، أما تيار الحماية (Ipass) فهي تحدد قيمة التكاليف العاملة طويلة المدى . وعادة يجري التحقق من مدى دقة قيمة معدل التآكل المحسوب من كثافة التيار (Ipass) ، وهذا يمكن اجراؤه بطريقة النقص في الوزن (ويقتضي هذا الاختبار تعريض عينة من الفلز لفعل الوسط الآكل لفترة زمنية تتراوح بين عدة أيام أو بضعة أسابيع) شرط أن تكون العينة واقعة تحت تأثير جهد كهربي مثبت مساوياً لقيمة جهد الحماية المطبقة (Eport) .

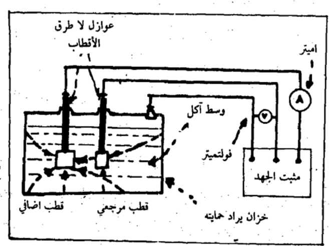
الحماية الأنودية في التطبيق الميداني :

يكون تطبيق جهد الحماية الأنودية عبر المنشأ الفلزي كله من المسائل الحرجة للغاية عند تنفيذ تلك الحماية عملياً . فمن السهل أن نرى من (شكل ٦) أنه إذا ما زاد أو نقص الجهد المطبق عن جهد الحماية زيادة محسوسة أو نقص محسوس فإن الفلز سوف يتآكل بمعدل كبير قد يكون أكبر من معدل تآكله إذا لم يطبق عليه أي نوع من الحماية على الاطلاق ومن ثم

كانت هذه الصعوبة وهي استبقاء الجهد المطلوب ثابتاً عبر المنشأ الفلزي كله اضافة إلى بعض الصعوبات الفنية الأخرى من الأسباب الرئيسية التي جعلت هناك تباطؤ في الاقبال على هذا النوع من الحماية .

فإذا ما بينت تكاليف الاحتياجات لتطبيق الطاقة الكهربية اللازمة للحماية الأنودية وفراً في خفض معدل التآكل وما يتبعه من نقص في تكاليف مواد الانشاء والتشييد فإن الخطوة الثانية تكون اختيار التصميم النهائي للمنشأ الفلزي بحيث يمكن تثبيت جهد الحماية عبر أرجاء المنشأ الفلزي ككل بقدر متكافىء .

أما التطبيقات الابتدائية لهذا النوع من الحماية فكانت على خزانات ذات أشكال هندسية بسيطة . ولقد سمح ذلك لترتيبات بسيطة للغاية لمثل هذا النوع من الحماية وكما هو مبين بشكل (٨) . ولحسن الحظ فإن الحماية الأنودية تملك قوة كبيرة على القذف ومن ثم فهي تكون مناسبة لحماية المنشآت الفلزية بالغة التعقيد إذا تم اختيار مواضع مناسبة للكاثود بحيث يكون كل المنشأ الفلزي واقعاً في المدى السلبي . وقد يكون تحقيق ذلك أمراً صعباً بالنسبة للشقوق العميقة وتتبع ذلك حدوث تآكل نشط عند قاع هذه الشقوق ، ولكن هذه المشكلة يمكن الحد من خطرها باختيار سبيكة أكثر مقاومة تملك قيمة منخفضة لـ (Icrit) .



شكل (٨) : نموذج للحماية الأنودية للخزانات

أما مادة الكاثود فإنها يجب ألا تملك معدل كبير للتآكل في البيئة التي سوف تعمل بها . وعادة يستخدم البلاتين (كتكسيات) أو سبائك أخرى ذات مقاومة عالية للتآكل ، وأما القطب المرجعي الذي يستخدم فهو (Ag/Agcl.Pt/Pt) . أما أهم مساوىء الحماية الأنودية فهي أنها تحتاج إلى تيار كبير لاستظهار صفة السلبية في الفلز وكنتيجة لذلك فإنها تحتاج إلى مصدر ذو قدرة عالية للطاقة الكهربية واستخدام مواد ذات قيمة منخفضة لـ (Icrit) وهذه عادة تكون ذات تكاليف عادية عما هو مطلوب بمجرد تحقيق صفة السلبية . وهناك طرق للحد من هذه المشكلة وأول هذه الطرق أن السرعة التي تتحرك بها من E_c إلى E_p قد تكون غاية في الأهمية وقد يكون من الأفضل تطبيق التيار ببطء ويرجع السبب في ذلك أن قيمة (Icrit) تتناقص عادة إذا لم تتحرك ببطء ولكن يجب أيضاً أن لا يكون هذا التحرك ببطء للغاية وإلا فإن الفلز سوف يتعرض لتآكل شديد في المدى النشط وبمعدل يقارب (Icrit) . ومن الطرق الأخرى للحد من خطر المشكلة التي سبق الإشارة إليها هو تقليل الصفات التآكلية للبيئة التي سوف يعمل بها المنشىء الفلزي ولو لفترة مؤقتة ويتم ذلك عن طريق خفض درجة الحرارة أو تغيير تركيب الوسط أو حتى إضافة معوق مؤكسد . وفي التطبيقات التي يستخدم فيها الفولاذ غير القابل للصدأ فإنه يكون من الممكن تطبيق سلبية صناعية باستخدام حامض النيتريك قبيل اضافة الوسط الآكل وتطبيق تيار الحماية ، وهناك طريقة أخرى وهي اختزال المساحة الابتدائية التي سوف تجري عليها الحماية ويمكن اجراء ذلك بعدم ملء الخزان كلية بالوسط الآكل في البداية أو عمل أجزاء من المنشىء الفلزي حتى يمكن تطبيق الحماية الأنودية على بقية الأجزاء الأخرى .

وهناك طرقاً أيضاً لخفض التكاليف العاملة . فبمجرد الوصول إلى صفة السلبية فإنه يكون من الضروري تطبيق تيار الحماية بصفة مستمرة . ففي بعض الأحيان يكون من الممكن التشغيل بتطبيق التيار لفترة زمنية

تساوي تقريبا ١٪ من الزمن الكلي بمعنى تشغيل التيار لمدة خمس ثوان ثم إيقافه لمدة ٥٠٠ ثانية . ويفيد هذا التصرف في أنه بالإضافة إلى توفير الطاقة الكهربية فإنه يمكن استخدام نفس الأجهزة لتطبيق الحماية الأنودية على عدة منشآت فلزية أخرى قريبة في آن واحد . وبإقامة نظام للسيطرة الآلية يتحكم في فترة تطبيق التيار وقطعه يمكن تطبيق الحماية الآلية يتحكم في فترة تطبيق التيار وقطعه يمكن تطبيق الحماية الأنودية على منشأين أو أكثر باستخدام مصدر تيار واحد .

أما تأثير التقليب على معدل التآكل للفلزات التي تملك صفة السلبية فهو تفسير معقد . وهذه أيضاً حقيقة بالنسبة للاستقطاب الأنودي بالنسبة لهذه الفلزات . ففي بعض الأحيان نجد أن التقليب يخفض من قيمة التيار المطلوب للحماية الأنودية بينما في بعض الفلزات الأخرى يعطي الأثر المعاكس . أما الاحتياجات من التيار الكهربي اللازمة لاستبقاء صفة السلبية فهي تعد منبه مؤثر أثناء إقامة هذه الحماية ، فهي تعطي مؤشر جيد لما يحدث على سطح الفلز فإذا زادت قيمة التيار فإن ذلك يعني أن معدل التآكل قد ازداد وأن بعض المتغيرات المؤثرة في صفات الوسط الآكل قد خرجت عن نصابها .

مزايا ومساوىء الحماية الأنودية :

لقيت الحماية الأنودية تطبيقات عديدة وفي مجالات مختلفة إلا أن أكثرها أهمية هي تلك المطبقة على الفولاذ أو الفولاذ غير القابل للصدأ الذي يعمل في وجود حامض الكبريتيك ومن هذه التطبيقات ما هو بسيط كما هو الحال في خزانات التخزين ومنها ما هو معقد كالمبدلات الحرارية ذات الأنابيب والغلاف أو تطبيقات غير عادية كتلك المتنقلة والتي تطبق على الناقلات البحرية وعربات السكك الحديدية . أما المزايا الأساسية للحماية الأنودية فيمكن تلخيصها فيما يلي :

١ ـ انخفاض قيمة التكاليف العاملة بها .

٢ ـ امكانية تطبيقها على مدى عريض من الأوساط الآكلة .

٣ ـ تملك قوة قذف عالية مما يمكنها من حماية منشآت معقدة مع استخدام عدد قليل من الأقطاب الاضافية .

٤ ـ يمكن التنبؤ بمدى جدواها مختبرياً .

٥ ـ تكون قيمة التيار المستخدم لاقامة الحماية مؤشر جيد لمعدل حدوث التآكل .

أما أهم قيود الحماية الأنودية فهي :

١ ـ لا يمكن تطبيقها إلا على الفلزات التي تملك صفة السلبية في الوسط الآكل المعنى .

٢ ـ إن تكاليف نصبها وإقامتها مرتفعة فهي تتطلب مثبت للجهد وأقطاب مرجعية وأقطاب اضافية وقيمة عالية للتيار في البداية .

٣ ـ قد يصبح معدل التآكل مرتفعاً للغاية إذا خرجت المجموعة عن حدود السيطرة .

٤ ـ وجود مخاطر حدوث التآكل داخل الشقوق .

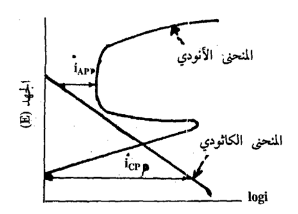
مقارنة بين الحماية الأنودية والحماية الكاثودية :

جرت العادة على إجراء مقارنة بين الحماية الأنودية والحماية الكاثودية نظراً للتشابه الكبير بينهما وعلى الرغم من أن كلتا الطريقتين تعد منافسة للأخرى إلا أن كل منهما يعد مكملاً للآخر . فإذا كانت كلتا الطريقتين تحت الدراسة لنفس التطبيق فإن المقارنة تكون معقدة وصعبة وعلى الرغم من ذلك فإن المقارنة بين هاتين الطريقتين يمكن أن توضح نقاط الاختلاف بينهما وهذا

بطبيعة الحال سوف يحد من فرص إساءة التطبيق لأي من الطريقتين بواسطة متخصص في الطريقة الأخرى .

وأهم الاختلافات الرئيسية التي تحبذ استعمال الحماية الكاثودية ما يلي :

١ ـ إن هذا النوع من الحماية يمكن تطبيقه لكافة الفلزات وليس فقط بتلك التي تملك صفة السلبية .



i_{AP} = أقصى كثافة تيار تلزم لإقامة الحماية الأنودية .
i_{CP} = أدنى كثافة تيار تلزم لإقامة الحماية الكاثودية .
ملاحظة : التغطيات تقلل من قيمة التيار المطلوب .

شكل (٩) المقارنة بين التيار المطلوب لإقامة الحماية في حالة الحماية الأنودية والحماية الكاثودية .

٢ ـ يمكن تطبيقها دون الحاجة إلى استخدام مصدر خارجي للتيار الكهربي وذلك عن طريق استخدام أنودات مضحي بها .

٣ ـ انخفاض تكاليف إقامة هذا النوع من الحماية .

٤ ـ الحماية الكاثودية حماية مأمونة التطبيق .

أما الحماية الأنودية فهي تملك المزايا التالية :

١ ـ إنها يمكن أن تتصدى لأوساط آكلة أشد قسوة من تلك التي يمكن أن تتصدى لها الحماية الكاثودية .

٢ ـ التكاليف العاملة في هذا النوع من الحماية أقل ويمكن ملاحظة ذلك من الشكل رقم (٩) والذي يوضح مقارنة بين تيار الحماية في كل حالة .

٣ ـ تملك قوة قذف عالية وذلك فهي تحتاج إلى عدد قليل من الأقطاب .

٤ ـ أسهل في التنبؤ في مدى جدواها وبمدى ملاءمتها للتصميمات المختلفة ومقارنة بالطرق الأخرى ـ فإن الطريقتين تتميزان بأنهما يمكن تطبيقهما على المنشآت المقامة بالفعل والمنشآت المدفونة وهناك ميزة غير مباشرة لتلك الطريقتين وهي أنهما يجعلان مطبقهما على الملم بمدى حدوث التآكل وقبل أن يستفحل الأمر وهذا يحدث لأن هذه الطرق بطبيعتها تتطلب الفحص الدولي والمستمر وبالتالي فإنها لا تترك شيئاً محلاً للنسيان وذلك بعكس الطرق الأخرى كالتغطيات واستخدام المعوقات .

وتلك الطريقتين تتميزان بأنهما يمكن استخدامهما لتلافي التآكل الموضعي مثل تآكل الشقوق الاجهادي وبالطبع فإنه يكون هناك ضرورة للعزل الجيد ولا تستطيع أياً من الطريقتين إقامة الحماية بكفاءة في الأوساط الأليكتروليتية أو التآكل الجوي العادي .

التصدي للتآكل الفلزي بالتغطيات

التغطيات الفلزية والغير عضوية هي من التغطيات الشائعة للسيطرة على التآكل ويتوقف اختيار نوع التغطية على كل من : **الوسط الآكل ، طريقة**

التطبيق ، نوع الفلز المراد تغطيته اضافة إلى نوع الترابط بين الفلز المغطى والتغطية نفسها .

التغطيات هي أكثر الطرق المستخدمة شيوعاً للتصدي لعملية التآكل الفلزي . ويتلخص عمل التغطيات في الحد من عملية التآكل الفلزي في أنها تقوم بعزل الفلز عن الوسط الآكل كلية أو أنها تؤخر حدوث التفاعل بين كل من الفلز المراد حمايته والوسط الآكل .

وبصفة عامة فإن التغطيات لا تستخدم لحماية الفلزات من أثر الكيمياويَات القوية ولكنها عادة تستخدم في الأوساط المتعادلة ولمقاومة التآكل الجوي أو التآكل في الماء أو في داخل التربة .

وحتى يكون في مقدور المرء أن يقرر عما إذا كانت التغطيات هي الحل الأمثل للتصدي لعملية التآكل ثم ما هو أفضل نوع من هذه التغطيات يمكن استخدامه ، فلا بد له أن يكون ملماً بما هو متاح من أنواع التغطيات المختلفة ومجال تطبيق كل منها ، وهذا ما سوف نقوم باستعراضه الآن . إلا أنه يجب أن يكون معلوماً إن تلك التغطيات والتي تطبق لأغراض أخرى غير التصدي لعملية التآكل كتلك التي يتم تطبيقها بهدف تحسين المظهر أو زيادة المقاومة لعوامل البري أو تحسين الخواص الكهربية . . . الخ . سوف لا تؤخذ محط الاعتبار خلال دراستنا هذه .

وحالياً توجد مئات من الأنواع المختلفة من التغطيات . والكثير منها عبارة عن خلائط من مكونات مختلفة وبنسب مختلفة لتحقيق خصائص معينة وتباع تحت أسماء تجارية مختلفة أيضاً . وهذا التعدد في الأنواع والتراكيب والأسماء يجعل مهمة الشخص القائم بعملية الاختيار للتغطية لتحقيق هدف معين عملية بالغة الصعوبة خصوصاً إذا كان المطلوب ثلاثة أنواع أو أكثر من التغطيات على أساس تطبيق كل منها فوق الآخر وذلك حتى يتحقق في التغطية الناتجة الأداء المنشود .

ولعله من المفيد الآن تصنيف التغطيات إلى ثلاثة أنواع مختلفة على النحو التالي :

١ ـ التغطيات الفلزية .

٢ ـ التغطيات الغير عضوية .

٣ ـ التغطيات العضوية .

وفي خلال هذا المقال سوف يتم التركيز على كل من التغطيات الفلزية والغير عضوية والعوامل المختلفة التي تؤثر في عملية اختيار التغطية الأمثل والطرق المختلفة للتطبيق وسوف تترك التغطيات العضوية لمقال مستقل نظراً للأنواع العديدة المتوفرة في هذا المجال والخصائص المختلفة لكل منها .

التغطيات الفلزية

يمكن تطبيق التغطية بالفلزات وفي بعض الأحيان بالسبائك الفلزية على تقريباً معظم الفلزات والسبائك وذلك باستخدام طريقة أو أكثر من تلك الطرق المدرجة بالجدول رقم (١) . أما سمك طبقة التغطية فإنه يتراوح بين جزء واحد من مائة ألف جزء من البوصة إلى ربع بوصة وذلك يتوقف على طريقة التطبيق المستخدمة . وعادة يكون سمك طبقة التغطية محسوباً ضمن التجهيز النهائي للجسم ، كما أنه أحياناً يطبق ليعمل كبطانة لتطبيق تغطية واقية أخرى عليه .

جدول رقم (١)

الطرق المختلفة لتطبيق التغطيات الفلزية

ـ الغمر الساخن	Hot Dipping
ـ الرش الفلزي	Metal Spraying
ـ التكسية	Cladding

- السمنتية Cementation
- التكثف للبخار Vapor Deposition
- الطلاء الكهروكيمياوي Electroplating
- الطلاء اللاكهربي Electroless
- الطلاء الميكانيكي Mechanical Plating
- التفليز Metaliding

وقبل الاسترسال في شرح الطرق المختلفة لتطبيق التغطيات الفلزية فإننا سوف نقوم بتقسيم تلك التغطيات إلى نوعين مختلفين وهما التغطيات الأنودية (أو الأكثر نشاطاً) بالنسبة للفلز المراد تغطيته وتلك التغطيات الكاثودية (أو الأكثر نبلاً) بالنسبة للفلز المراد تغطيته . فمثلاً بالنسبة للفولاذ تعد كل التغطيات من الفلزات التالية :

الخارصين والألمونيوم والكاديوم ضمن المجموعة الأولى أي التغطيات الأنوديو أو الأكثر نشاطاً بينما نعد كلاً من التغطيات من الفلزات النيكل والنحاس والكروم ضمن المجموعة الثانية أي التغطيات الأكاثودية أو الأكثر نبلاً .

والآن لو حدث خدش للفلز المغطى في التغطية وظهر منه الفلز الأصلي وتعرض لفعل الوسط الآكل لتكونت خلية تآكل جلفانية وسوف يتوقف الأداء في هذه الخلية (بمعنى أي الفلزين المغطى أو التغطية سوف يعمل كأنود وأيها سوف يعمل ككاثود) على نوع التغطية المستخدمة وذلك من حيث إذا كانت أكثر نبلاً أو أكثر نشاطاً من الفلز المغطى . فإذا كانت التغطية من فلز أكثر نشاطاً فإن التغطية سوف تعمل كأنود وتتآكل بينما يؤثر الفلز المغطى ككاثود ويحمي من عملية التآكل .

أما إذا كانت التغطية من فلز أكثر نبلاً أو أقل نشاطاً فإن التغطية في

هذه الحالة سوف تعمل ككاثود بينما يعمل الفلز المغطى والظاهر عند الخدش كأنود ويتآكل .

ومن المهم هنا أن نلاحظ أنه بينما تكون المساحة الكاثودية كبيرة (مساحة التغطية) وتكون كثافة التيار عليها منخفضة فإن المساحة الأنودية (مساحة الخدش) تكون صغيرة ولذا تكون كثافة التيار على المساحة الأنودية عالية مما قد يؤدي إلى حدوث التآكل والذوبـان وبعمق أشد ممـا قد يؤدي إلى تكون حفرة أو نقرة في جسم الفلز ويصبح وجود التغطية في هذه الحـالة أشر من عدم واودها .

ومما تقدم يتضح أنه من المهم للغاية وعند استخدام تغطيات أكثر نبلاً أن تختار طريقة التطبيق بحيث تنتج تغطيات خالية من المسام والعيوب لأن هذه المسام تكون شديدة للخطورة ـ ولذا يجب أن تزود طريقة التطبيق في هذه الحالة بسبل السيطرة على نوعية التغطية الناتجة . أما إذا كانت التغطية من فلز أكثر نشاطاً فإن التغطية في هذه الحالة هي التي سوف تتآكل محافظة على الفلز دون تآكل .

ومن ثم فإن التغطيات الأكثر نبلاً تحتاج إلى عناية أكبر عند التطبيق والخدمة عن التغطيات الأكثر نشاطاً حتى يمكن تجنب حدوث خدوش وما يتبع ذلك من تآكل خطير . ومن ناحية أخرى فإن التغطيات الأكثر نشاطاً تكون مساوئها أنها تتآكل بمعدل أسرع ولذلك يتوجب تطبيقها بسمك أكبر . ولكن قد يكون التطبيق بسمك أكبر ليس مفيداً من الناحية الاقتصادية كما أنه يؤدي إلى حدوث زيادة كبيرة في وزن الفلز المراد تغطيته وحمايته .

(وبالطبع فإن التغطيات الأكثر نبلاً يجب أن تطبق بزيادة في السمك وذلك حتى يمكن القضاء على العيوب وأخطرها المسامية كما أوضحنا سلفاً) .

ويجب أن يكون معلوماً أن نواتج عمليات التآكل للتغطيات الأنودية تشوه من مظهر الفلز المغطى ـ كما أنها قد تتداخل مع المنتج المراد انتاجه مما

يقلل من قيمته ، أيضاً فإن هذه النواتج قد تكون ضارة من الناحية الميكانيكية حيث تؤدي هذه النواتج إلى حدوث تغيير في الحجم ، كما أنها تزيد من معامل الاحتكاك في المناطق المتحركة . وعادة تكون التغطيات الأكثر نشاطاً أقل من حيث التكاليف عن تلك التغطيات الأكثر نبلاً .

التغطية بالغمر الساخن :

وتتلخص عملية تطبيق التغطية في هذه الحالة في غمر الجسم الفلزي المراد تغطيته لحمايته من عملية التآكل في حوض يحتوي على المادة المراد استخدامها كتغطية على صورة مصهور . ويجب أن يكون معلوماً أنه يجب أن تكون نقطة الانصهار للمادة المراد التغطية بها أقل من نقطة انصهار الجسم الفلزي المراد تغطيته وذلك حتى لا ينصهر الأخير . ومن الأمثلة الشائعة لهذا النوع من التغطية هو تغطية الفولاذ بالخارصين بما يعرف بالفولاذ المجلفن . وأثناء عملية الغمر تتكون رابطة ميتلورجية قوية بين التغطية وبين الفلز المراد تغطيته . أو بمعنى آخر فإن سلسلة من السبائك بين الخارصين والفولاذ تتكون لتكون التغطية وهذه السبائك تزداد فناً في الخارصين ، كلما ابتعدنا عن الفلز المراد تغطيته (الفولاد) وتزداد فناً في الحديد كلما ازددنا منه قرباً .

وقد تشكل مثل هذه السبائك مشكلة خصوصاً إذا كانت القوى الميكانيكية للسبيكة المكونة أقل من الفلز الأصلي ومثال ذلك حالة الحديد مع الخارصين ، كما يمكن لهذه السبائك أن تكون مفيدة إذا كانت مقاومتها للتآكل أكثر بكثير من الفلز الأصلي . ومثال ذلك حالة الحديد مع القصدير . وعادة تكون مثل تلك التغطيات التي يتم تطبيقها بطريقة الغمر الساخن طيعة . وعادة تستخدم هذه الطريقة لتطبيق تغطيات ذات سمك كبير وعندما تكون المجسمات المراد تغطيتها غير معقدة الشكل والتركيب .

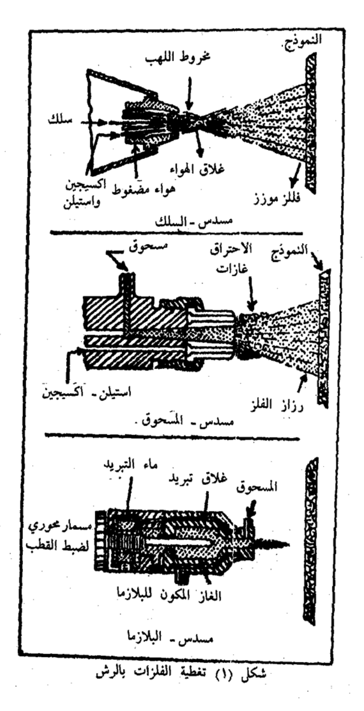
كذلك تستخدم هذه الطريقة عندما يكون التجانس في السمك ليس مطلباً أساسياً .

التغطية بالرش الفلزي :

الرش الفلزي أو التفليز . . . Metallizing . . أو الرش باللهب يعني تطبيق بالرش لقطيرات من الفلز المنصهر على السطح المراد تغطيته . ويمكن استخدام العديد من الغازات في هذه الحالة وبسمك يتراوح ما بين ٠,٠٠٢ إلى ٠,١ بوصة . وعادة ما تكون التغطية في هذه الحالة مسامية ، إلا أنه يمكن تحويلها إلى تغطية غير مسامية عن طريق تطبيق طبقة مالئة من بويه عليها . وتعد هذه الطريقة من الطرق الجيدة إذا كان من المخطط له فيما بعد عمل تغطية تعلوها لأنها تسمح بتواجد ترابط قوي بين الفلز المغطى والتغطية نفسها . وعلى أية حال فإن المسامية تكون غير ذات أهمية إذا كانت التغطية تتصرف بصفة أنودية بالنسبة للفلز الجاري تغطيته . وذلك كما هو الحال في حالة الفولاذ المغطى بطبقة من الزنك أو الفولاذ المغطى بطبقة من فلز الألمونيوم .

ولقد كان الرش الفلزي محط اهتمام مكثف طوال القرن الماضي . ويرجع السبب في ذلك إلى أن التغطيات بفلزات مثل الخارصين أو الألمونيوم أصبح من الممكن اجراؤها على المنشآت الفلزية ذات الأحجام والأشكال المختلفة في موقع العمل نفسه ، بينما لم يكن من الممكن تطبيق هذا النوع من التغطيات في الماضي إلا في مصانع خاصة . والآن أصبح التتابع التالي :

صنفرة الفلز ثم رشه رشا فلزياً ثم عمل تغطية مالئة للمسام من الطرق الأكثر فاعلية والأكثر رواجاً على المنشآت الفولاذية عن تغطيتها بعدة طبقات من البويات التقليدية . كما أن امكانية تطبيقها الآن في موقع العمل جعلها سهلة الاستخدام في صيانة وإعادة ما ينهار منها لسبب أو لآخر . وبسبب التطور المستمر في طرق ومعدات الرش الفلزي جعل من الممكن الحصول على تغطيات بهذه الطرق تبلغ من حيث السمك سمكاً بسيطاً لا يتجاوز ٠,٠٠٧ من البوصة .



شكل (١) تغطية الفلزات بالرش

وهناك ثلاثة طرق مختلفة للتغطية الفلزية بطرق الرش الفلزي وهذه الطرق الثلاث موضحة بالرسم في الشكل رقم (١) . وفي طريقة استخدام السلك أو المسحوق الفلزي نجد أن الفلز المراد التغطية به يزود إلى مسدس

الرش على صورة سلك أو مسحوق حيث يتم صهره ، ويتم ترزيز المصهور الناتج باستخدام تيار من الهواء المضغوط ، والذي يحمل الجنسيات المنصهرة من الفلز إلى أن تترسب على السطح المطلوب تغطيته والذي يستوجب أن يكون قد مر بمرحلة اعداد مسبقة لعملية الرش . أما الطريقة الأحدث وهي طريقة البلازما فهي تستخدم أيضاً مسحوق الفلز . ويتم تفكيك غاز حامل من الأرجون أو النتروجين في قوس كهربي حيث ترتفع درجة الحرارة خلال تيار الغاز أثناء عملية التفكك هذه إلى من ١٥٠٠ ـ ٢٠٠٠°ف . ثم يدفع مسحوق الفلز خلال الغاز وهو في هذه الظروف فينصهر لحظياً ويدفع في مواجهة السطح المراد تغطيته . وتستخدم طريقة البلازما أيضاً في تطبيق تغطيات غير فلزية (مثل التغطية بالحراريات والمنيا والثرميت) وذلك على الرغم من أن تطبيق الأنواع الأخيرة يجري عادة لزيادة مقاومة الفلز لعمليات التعرية والبري أكثر من تطبيقها للتصدي لعملية التآكل .

التكسية الفلزية :

تجري عملية التكسية للسيطرة على التآكل في الصناعات الكيمياوية . فمثلاً تكسية الفولاذ بالفولاذ الغير قابل للصدأ أو بالنحاس أو بسبائك النيكل أو التيتانيوم أو الفلزات الغالية مثل التنتالم أصبحت من العمليات واسعة الانتشار الآن . فيمكن مثلاً تكسية ألواح من الفولاذ بسمك ٣/٤ من البوصة بألواح من الفولاذ الغير قابل للصدأ بسمك ١/٨ بوصة . وتكون النتيجة لذلك أن يقدم الفولاذ الغير قابل للصدأ مقاومة عالية للتآكل بينما يقدم الفولاذ بالسمك العالي القوى والمتانة المطلوبة . ويستخدم مثل هذه الازدواجات في تشييد أوعية الضغط والمفاعلات والمراجل والمبادلات الحرارية وخزانات التخزين .

أما ربط الفلزين معاً فيجري بسحب الفلزين معاً على الساخن . حيث تتولد رابطة فلزية تربط بين الفلزين معاً . أما أهم مشاكل التآكل المتعلقة

بالفلزات المطبق عليها تكسية فلزية فيمكن تلخيصها فيما يلي :

١ ـ انتشار بعض العناصر الغير مرغوب فيها من الخلفية الفلزية إلى التكسية الفلزية أثناء عملية تطبيق التكسية نفسها أو أثناء عمليات اللحام وخلال عمليات اللحام وخلال عمليات التشغيل والتشكيل والنصب في الموقع .

٢ ـ حدوث تهدم في البناء الفلزي للتكسية وذلك عند اعطاء التكسية المعالجات الحرارية التي يتوجب اجراؤها على الخلفية الفلزية بقصد تحريرها من الاجهادات الميكانيكية المخزونة بها .

وكلا المشكلتين يمكن مواجهتها عندما يتم تكسية الفولاذ الغير قابل للصدأ من النوع الاستونيتي على الفولاذ الكربوني ، حيث يمكن للكربون أن ينتشر من الفولاذ الكربوني ويسبب التآكل فيما بين الحبيبات في الفولاذ الغير قابل للصدأ (ويرجع السبب في ذلك إلى تكون كربيد الكروم) خصوصاً إذا ما تم تسخين هذه الأوعية لتحريرها من الإجهادات المخزونة إلى درجة حرارية تقارب ١٠٠٠°ف وللتخلص من هذه المشكلة عادة يستخدم الفولاذ ذو المحتوى المنخفض من الكربون والذي يتم تكسيته بالفولاذ الغير قابل للصدأ . أما المشاكل التي يمكن أن تعزي إلى عملية اللحام فإنه يمكن التغلب عليها وذلك عن طريق إجراء عملية اللحام للفلز الأصلي وللتكسية الفلزية بالطريقة الصحيحة والموضحة بالشكل رقم (٢) حيث يحد من عملية تخفيف أحد الفلزين بواسطة الآخر أثناء عملية اللحام .

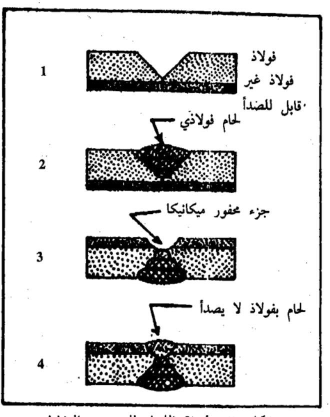
الطلاء الكهروكيمياوي :

الطلاء الكهروكيمياوي أو الترسيب الكهروكيمياوي هو احدى طرق التغطية المعروفة منذ أمد طويل والمدى لتلك الفلزات التي تجري بها عملية التغطية أو تلك التي تجري عليها التغطية هو مدى عريض ويتميز الطلاء الكهروكيمياوي بأنه يعطي تغطية متجانسة من حيث السمك أكثر من تلك

التي يمكن الحصول عليها بطريقة الغمر الساخن كما تتميز التغطية التي يتم الحصول عليها بطريقة الطلاء الكهروكيمياوي بأنها أقل من حيث التركيب حتى من طرق الرش والتي سبق التعرض لها .

أما أساس عملية الطلاء الكهروكيمياوي فيمكن توضيحه بالمعادلة التالية :

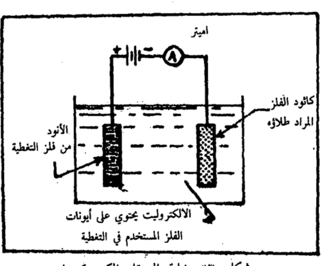
$M^{+2} + 2e \rightarrow M$



شكل (٢) طريقة اللحام للحد من التخفيف .

وتوضح هذه المعادلة أن عملية الطلاء الكهروكيمياوي هي إحدى العمليات الكاثودية حيث يجري اختزال أيونات الفلز المتواجدة في المحلول لتترسب على صورة ذرات فلزية متعادلة على السطح المراد طلاؤه . وعلى

ضوء ما تقدم فإذا كان من المطلوب اجراء عملية طلاء كهروكيمياوي لجسم فلزي معين فإنه يجب جعل هذا المجسم الفلزي يعمل ككاثود في خلية تحليل كهربي وكما هو مبين بالشكل رقم (٣) . أما المحلول الأليكتروليتي المستخدم في الخلية فيجب أن يحتوي على أيونات الفلز المراد الطلاء به . وعادة يكون المصدر الأساسي لهذه الأيونات في معظم عمليات الطلاء الكهروكيمياوي وليس كلها ـ هو الأنود الذي يجب أن يكون من الفلز المراد اجراء عملية الطلاء الكهروكيمياوي به .



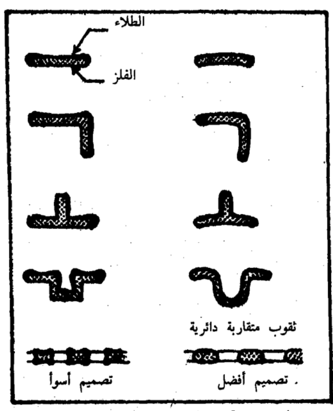
شكل (٣) خلية الصقل الكهروكيمياوي .

وعند مقارنة الطلاء الكهروكيمياوي بالتغطية عن طريق الغمر على الساخن نجد أن الطلاء هو عبارة عن طبقة حقيقية مرسبة عند السطح الفاصل للفلز المراد تغطيته ولا توجد فرصة في هذه الحالة بين التغطية والفلز المغطى للتداخل وتكوين السبائك وذلك كما هو الحال في حالة التغطية بالغمر على الساخن .

ولعل الاحتياج إلى خلية تحليل كهربي يعد أولى القيود على حجم وشكل المجسمات الفلزية التي يمكن تطبيق التغطية الكهروكيمياوية عليها . وفي بعض الأحيان فإنه تتوافر في السوق ألواح فلزية جاهزة الطلاء

الكهروكيمياوي عليها بحيث يمكن بعد ذلك تشغيلها وتشكيلها إلى منشآت بالغة التعقيد . ويجب التنويه هنا إلى أن سمك ونوع طبقة الطلاء المرسبة بالطرق الكهروكيمياوية ويتوقف إلى حد بعيد على الاعداد السابق للسطح المراد تطبيق الطلاء عليه اضافة إلى باقي المتغيرات المعروفة الأخرى مثل :

درجة الحرارة ، زمن تطبيق الطلاء ، كثافة التيار المستخدم أثناء عملية الطلاء ، تركيب حمام الطلاء (أي الأليكتروليت المستخدم في خلية الطلاء الكهروكيمياوي) . كذلك تصميم المجسم المراد طلاؤه يؤثر أيضاً كمؤثر أساسي . وفي الشكل رقم (٤) موضح كيف يجب أن يكون عليه التصميم إذا ما أريد الحصول على طلاء جيد . والقاعدة المستخدمة هنا هي غاية في البساطة .



شكل (٤) تجانس طبقة الطلاء يعتمد على الشكل .

وتتلخص في تجنب تواجد الأحرف الحادة أثناء تصميم المجسم الفلزي مع استخدام الأحرف المحدبة كلما أمكن ذلك .

ومن الشائع في عمليات تطبيق الطلاء الكهروكيمياوي اجراء تغطيات بعدة فلزات على التتابع على السطح المراد طلاؤه من أجل الحصول على طلاء جيد . فعلى سبيل المثال . . إذا ما أريد طلاء الفولاذ بالكروم فإنه يتوجب في البداية طلاء الفولاذ بالنيكل وذلك قبل تطبيق الطلاء بالكروم ويكسب النيكل الفولاذ مقاومة عالية في مجابهة التآكل، كما أنه يشكل أرضية جيدة يمكن تطبيق الطلاء بالكروم عليها عما إذا تم تطبيقه مباشرة على سطح الفولاذ . أيضاً فإن العملية السابقة يمكن أن تجري على نحو آخر وذلك كما يلي : طلاء الفولاذ أولاً بالنحاس قبل تطبيق الطلاء بالنيكل ثم يتبع ذلك الطلاء بالكروم . ويفيد النحاس في هذه الحالة في عمل أرضية متماسكة تماماً على الفولاذ وتتقبل التغطية بالنيكل بشكل جيد . كذلك فإن تواجد النحاس يخفض من السمك الواجب تطبيقه من النيكل والكروم وبالتالي تنخفض تكاليف التغطية ككل .

ومن المشاكل التي تجابه عملية الطلاء الكهروكيمياوي هي مشكلة تماسك طبقة الطلاء على السطح الفلزي المراد تغطيته وعادة يعزي سوء تماسك طبقة الطلاء إلى عدم الاعداد الكافي للسطح المراد تغطيته قبيل عملية الطلاء بمقدار أكبر من اعزاؤها إلى سوء ظروف تطبيق طبقة الطلاء . ففي أثناء الاعداد المسبق للسطح المراد تطبيق طبقة الطلاء عليه يجب التخلص من :

آثار الزيوت والشحوم والقشور ونواتج عملية التآكل اضافة إلى غشاء الأكسيد الذي يلازم سطوح الفلزات كذلك فإنه يجب التخلص من أي آثار لأي نوع من الطلاء يكون قد سبق تطبيقه على السطح الفلزي ومن المشاكل الأخرى التي تجابه عمليات الطلاء الكهروكيمياوي مشكلة الهشاشية بفعل

الهيدروجين والتي تعد من أخطر المشاكل إذا لم تؤخذ بعين الاعتبار . فعندما يوضع المجسم الفلزي في خلية التحليل الكهربي ويوصل كهربياً بحيث يتصرف ككاثود فإنه من الممكن أن يحدث عند سطح هذا الجسم الفلزي أكثر من تفاعل كاثودي واحد . فقد يحدث مثلاً اختزال للهيدروجين وفقاً للمعادلة :

$$H^+ + e \rightarrow H$$

كذلك يمكن للهيدروجين أن يتواجد أثناء عمليات الاعداد الكيمياوي أو الكهروكيمياوي للسطح المراد طلاؤه بقصد التخلص من الشوائب الملتصقة به والتي سبق الإشارة إليها . وإذا ما تواجد الهيدروجين بكميات كافية في الصورة الذرية فإنه يمكن له أن ينتشر داخل الجسم الفلزي ويكون هيدرويد الفلز ويحتبس داخل تجاويف قد تكون متواجدة داخل التركيب البنيائي للفلز ومع الوقت وزيادة تراكمه يرتفع ضغطه مما يؤدي إلى حدوث شروخ في الفلز نفسه أثناء الخدمة . هذا بالإضافة إلى أن هيدريدات الفلزات جميعها هشة . وتظهر هذه المشكلة بصفة تكرارية في الفولاذ عالي المتانة من النوع المارتنزيتي . ويمكن الحد من هذه المشكلة وذلك عن طريق التخلص من الهيدروجين بعد تطبيق طبقة الطلاء . ويجري ذلك عن طريق تسخين المجسمات المطلية لعدة ساعات عند درجة حرارية تبلغ ٤٠٠°ف .

ويمكن تطبيق طلاء من سبائك على الفلزات . وأكثر السبائك شيوعاً في هذا الخصوص سبيكة النحاس الأصفر . وهناك تجارب على المستوى المعملي للطلاء بالفولاذ الغير قابل للصدأ والطلاء بسبائك النيكل مع الكروم إلا أن النتائج التي تم التوصل إليها ليست مشجعة من الناحية الاقتصادية مثل طرق التطبيق الأخرى . أما ترسيب الفلزات كهروكيمياوياً من مصهور أملاحها عند درجات حرارية تتراوح بين ١٥٠٠ ـ ٢٠٠٠°ف فقد تم دراسته أيضاً . وتكون طبقة الطلاء التي يتم الحصول عليها في هذه الحالة مكونة

مؤلفة من سبيكة من الفلز المراد تغطيته والفلز المستخدم كتغطية ، والذي يفضل أن يعمل كأنود بالنسبة لفلز المغطى وهناك طرق أخرى عديدة لتطبيق تغطية فلزية وأهمها الترسيب الكيماوي للبخار وتستخدم هذه الطريقة بصفة أساسية لتطبيق تغطية من الألمونيوم على الفلزات الحديدية . كذلك هناك طريقة الطلاء الميكانيكي باستخدام مساحيق الفلزات وتستخدم هذه الطريقة بصفة أساسية في حالة تغطية الفولاذ بطبقة من الخارصين أو الكادميدم أو بعض الفلزات الأخرى . وأهم مميزات الطريقة الأخيرة (والتي كثيراً ما يشار إليها بالطلاء اللاكهروكيمياوي) إنها تتخلص من عيب الهشاشية بفعل الهيدروجين .

التغطيات الغير عضوية

عادة يتم تغطية الفلزات بطبقة من الخزف أو المسا أو الزجاج عن طريق صهرها على سطح الفلزات بقصد حمايتها من التآكل . أما التغطيات من الخزف والمينا فعادة تطبق على الفولاذ والألمنيوم بسمك يتراوح بين ٠,٠٠٤ - ٠,١ بوصة . وتستخدم هذه التغطيات في انتاج الأدوات والأجهزة المنزلية ، كذلك فإنها تلاقي بعض التطبيقات الصناعية كما هو الحال في مصانع انتاج الأغذية كذلك في خطوط تكييف الهواء وفي خطوط التوصيل إلى المداخن . أما التغطيات الزجاجية للاستخدامات الكيماوية فهي تتكون أساساً من السيليكا وعادة يتراوح سمكها فيها بين ٠,٠٤ - ٠,٠٨ بوصة وتطبق بصفة أساسية على الحديد وعلى السبائك التي تتكون أساساً من النيكل . وتتميز التغطيات الزجاجية في أن لها القدرة لمقاومة أنواع مختلفة من الكيماويات والتي تشمل الأحماض القوية (فيما عدا حامض الهيدروفلوريك) . ولكن مثل هذه التغطيات تكون غير مناسبة على الاطلاق في حالة القلويات المركزة الساخنة . ويجب أن تكون التغطية الزجاجية متماسكة تماماً على سطح الفلز وخالية من المسام تماماً لأنه لا سبيل في هذه

الحالة لوقاية الفلز من التاكل بالتضحية وكما أوضحنا في حالة الفولاذ المجلفن كما أنه لا توجد وسيلة لهذه التغطيات الزجاجية بأن تقوم بأي دور معوق لعملية التآكل إذا كانت مسامية . ومن أهم العيوب التي تقيد استخدام تلك التغطيات الزجاجية هي كونها هشة وأنها تكون عرضة للتشريخ والتشقق عند تعرضها للصدمات الحرارية . وعادة تجري عملية التصليح لتلك الشقوق باستخدام فلز التنتالم . وعلى الرغم من سوء القوى الميكانيكية لتلك التغطيات الزجاجية فإنها تستخدم بكثرة في تبطين المفاعلات الكيمياوية والخزانات المستخدمة في عمليات التخزين . . . الخ . وتتميز التغطيات الزجاجية في أن المركبات التي يكون في مقدورها الالتصاق على السطوح الفلزية وسطوح السبائك لا تلتصق عليها . وعادة تطبق التغطية الزجاجية على شكل مسحوق يتم رشه على السطح الفلزي الذي سبق صنفرته أو تخليله (يقصد بالتخليل المعالجة الكيمياوية بوسط آكل مسيطر عليه بحيث يزيح الأوساخ ونواتج عملية التآكل دون المساس بالتركيب البنائي للفلز إلى حد بعيد والمرادف لها . . . . Pickling) ثم يتم تسخين السطح وعليه المسحوق الزجاجي إلى درجات حرارية تتراوح فيها بين ١٤٠٠ ـ ١٦٠٠°ف وتحت هذه الظروف ينصهر الزجاج ويكون رابطة قوية مع السطح الفلزي . ويستخدم لهذا الغرض أنواع خاصة من الفولاذ ذات المحتوى المحدود من الغازات . ذلك أنه لو كان محتواها من الغازات مرتفع لتصاعدت هذه الغازات أثناء عملية التسخين اللازمة لعملية التطبيق مما يؤدي إلى حدوث مسام في التغطية الزجاجية . وأحياناً يتم تطبيق الزجاج على طبقتين الأولى يكون أهم مواصفاتها تحقق ترابط وثيق بين الفلز والتغطية الزجاجية ـ أما الثانية فيكون أهم مواصفاتها تحقيق المقاومة العالية لفعل الأحماض والكيمياويات .

وتستخدم الأسمنتات (الأسمنت البورتلاندي) لوقاية الفولاذ من التآكل بفعل بخار الماء . ويكفي سمك في حدود ١/٤ بوصة لتحقيق ذلك . إلا أن التغطيات الأسمنتية مثل التغطيات الزجاجية تعاني من صفة الهشاشية .

التغطيات المتحولة

التغطيات المتحولة عبارة عن أغشية غير عضوية تتكون عن طريق التآكل المسيطرة عليه لسطح الفلز ، حيث تتحول الذرات الفلزية عند السطح إلى فوسفات أو كرومات أو أكاسيد فلزية وهذه بدورها تشكل طبقة من تغطية كلية مؤلفة من عدة طبقات وتتميز مثل هذه التغطيات بكل من :

١ ـ أنها تحقق الترابط بين الفلز وبين التغطيات اللاحقة المخطط تطبيقها عليه .

٢ ـ تقدم طبقة مقاومة للتآكل .

٣ ـ تكون لها القابلية والقدرة على امتصاص الزيوت والشحوم والتي تقاوم التآكل .

٤ ـ تحسن من ظهر ولون الفلز .

٥ ـ تؤثر كمادة مشحمة إذ يمكنها امتصاص زيوت وشحوم التشحيم .

٦ ـ تحسن المقاومة للتآكل بفعل عوامل البري . ومن أكثر التغطيات المتحولة شيوعاً هي التغطية بالفوسفات والكرومات والأكاسيد ويتم الحصول عليها بغمر الفلز في محاليل مناسبة .

التغطية بالفوسفات :

عادة تطبق التغطية بالفوسفات بسمك يتراوح فيما بين ٠,٠٠٠١ ـ ٠,٠٠٢ بوصة على سطح الفلزات الحديدية والغير حديدية . وأشهر استخدامات التغطية بالفوسفات هو ما يتم اجراؤه للفولاذ المستخدم في بناء أجسام السيارات . ومن أكثر أنواع الفوسفات المستخدمة كتغطيات هي فوسفات كل من الخارصين والحديد والمنجنيز .

وتتميز فوسفات كل من الحديد والخارصين بأنها قابلة للذوبان في الأحماض لكنها غير قابلة للذوبان في الماء المتعادل أو المحاليل القلوية . والآن إذا ما غمرت قطعة من الفولاذ في حامض الفسفوريك فإنها سوف تتآكل ولكن نتيجة للتفاعل الكاثودي تتكون زيادة في قلوية الوسط عند السطح الفلزي . (وذلك نتيجة تعادل أيونات الهيدروجين الموجبة عند المساحات الكاثودية واستيقاء أيونات الهيدروكسيد الموجودة في المحاليل المائية . . دون تعادل) وإذا تواجد في المحلول أي من فوسفات الحديد وفوسفات المنجنيز فإنها سوف تترسب الآن عند السطح الفلزي ويمكن تمثيل التفاعل الكلي بالمعادلة الكيمياوية التالية :

$$Fe + 3\ Zn\ (H_2PO_4)_2 \rightarrow Zn_3\ (PO_4)_2 + FeHPO_4 + 3H_3\ PO_4.080\ H_2$$

التغطية الفوسفاتية

وعادة تضاف بعض المعجلات مثل التيترتيات بقصد تقليص الاستقطاب الذي يمكن أن يحدث نتيجة تواجد الهيدروجين عند المساحات الكاثودية . ويتم تطبيق باقي التغطية بالغمر أو الرش وحسب التتابع المبين بالجدول رقم (٢) :

الجدول رقم (٢)

تتابع عملية تطبيق طبقة من التغطية المتحولة من فوسفات الخارصين كتلك التي تطبق على الفولاذ .

١ ـ تخليل الفلز لإزالة الأوساخ والقشور بطريقة كيمياوية أو ميكانيكية .

٢ ـ تنظيف إبتدائي في محلول قلوي لمدة أربع دقائق عند درجة ٧٠°ف .

٣ ـ الغسيل مرتين بالماء عند ٩٠°ف لمدة نصف دقيقة .

٤ ـ المعالجة بمحلول التحويل (فوسفات الخارصين) عند درجة ١٦٠°ف لمدة أربع دقائق .

٥ ـ الغسيل بالماء لمدة نصف دقيقة عند درجة ٩٠°ف .

٦ ـ المعالجة بالكرومات لمدة نصف دقيقة للحماية من التآكل .

٧ ـ التجفيف .

تابع الجدول رقم (٢)

تتابع عملية تطبيق طبقة من التغطية المتحولة من الكرومات كتلك التي تطبق على الخارصين :

١ ـ تخليل الفلز لإزالة الأوساخ والقشور بطريقة كيمياوية أو ميكانيكية .

٢ ـ إزالة الشحوم بمادة موجودة في الطور البخاري .

٣ ـ التنظيف بمنظف قلوي عند ١٧٠°ف .

٤ ـ الغسيل بالماء .

٥ ـ المعالجة بالكرومات عند ٨٠°ف لمدة تتراوح بين عشر ثوان ودقيقة واحدة .

٦ ـ الغسيل بالماء .

٧ ـ التجفيف عند درجة حرارية لا تتعدى ١٥٠°ف .

تتابع عملية تطبيق طبقة أكسيد الأنودة كتلك التي تطبق على الألمنيوم .

١ ـ التنظيف .

٢ ـ الأنودة وذلك عن طريق جعل أنود في خلية تحليل كهربي تحتوي

على حامض الكبرتيك كتلك المبينة في الشكل رقم (٥) .

٣ ـ الغسيل .

٤ ـ التسخين إلى درجة الغليان في محلول يحتوي على ٤٪ من محلول بيكرومات الصوديوم لمدة تتراوح بين ١٠ ـ ٢٠ دقيقة .

وعادة تطبق التغطية بالكرومات لزيادة المقاومة لفعل التآكل . إلا أنه غالباً ما تفضل التغطيات بفوسفات الخارصين أو المنجنيز على فوسفات الحديد . لأن الأولى تتميز بثباتها في الهواء ، كما أنها ماصة للزيوت (وعليه تكون أكثر إفادة في التغطيات اللاصقة بالبويات أو الزيوت) .

وكقاعدة عامة فإن التغطيات الفوسفاتية لا تكون كافية بنفسها لتحسين المقاومة لفعل التآكل بمقدار ما تستهلكه من تكاليف ولو أنها قد تحد من التآكل أثناء التخزين أو الشحن ولذا فهي غالباً ما تستخدم كقاعدة للبويات أو لامتصاص الزيوت أو الشموع المقاومة لفعل التآكل . وتكون التغطيات الثقيلة من فوسفات كل من الخارصين أو فوسفات المنجنيز أكثر ملاءمة للهدف الأخير لأنها أكثر مقدرة على الامتصاص .

أما المجسمات ذات التراكيب المعقدة فيمكن حمايتها بالتغطيات على النحو التالي : باستخدام زيوت قابلة للذوبان في الماء (للحماية ذات المدى القصير) أو باستخدام زيوت غير قابلة للجفاف أو باستخدام شموع لا تتصلد عند جفافها . وتتميز الزيوت غير القابلة للجفاف بأنها تقوم بعملية التآم ذاتي لأي خدوش قد تحدث في التغطية أثناء عمليات التداول . وكذلك يمكن لهذه الزيوت أن تعد بحيث تكون محتوية على معوقات لعملية التآكل .

وعادة تبدأ عملية التغطية على سطح فلزي نظيف ولكنه يمكن في بعض الأحيان تطبيق فوسفات الحديد على سطح صديء . وقد يجري دمج لعملية التنظيف والتغطية في خطوة واحدة بحيث تكون أكثر اقتصاداً للوقت والكلفة

ولكن لهذا الدمج حدوده . فعملية التنظيف والتغطية معاً تجري فقط عندما تكون الترسيبات المراد إزالتها خفيفة لأن الترسيبات السميكة تتطلب استخدام حامض فوسفوريك بتركز قوي . وهذا الحامض لا يسمح بترسب طبقة سميكة من الفوسفات كما هو الحال عند استخدام حمامات الفوسفات التي سبق الإشارة إليها سلفاً .

التغطية بالكرومات :

تطبق التغطية بالكرومات على العديد من الفلزات غير الحديدية مثل الخارصين والكادميوم والماغنسيوم والألمنيوم والنحاس والفضة والبربليوم . وعادة تستخدم الكرومات كدهانات للتبطين أو كدهانات نهائية . ولإجراء التغطية بالكرومات يتم وضع المجسم المراد تغطيته في محلول يحتوي على ملح للكروم يكون فيه الكروم سداسي التكافؤ مثل بيكرومات الصوديوم في وجود حامض معدني مثل حامض الكبريتيك . وتتكون التغطية بسرعة . أما التتابع العملي لتنفيذ التغطية بالكرومات فهو موضح بالجدول رقم (٢) .

أما أقصى درجة حرارية يمكن أن تتحملها التغطية بالكرومات فهي ١٥٠°ف . كما أنه لا يجب إجراء أي عمليات ميكانيكية على التغطية طوال الأربع والعشرين ساعة التالية مباشرة لتطبيقها . أما ميكانيكية تطبيق طبقة الطلاء بالكرومات فيمكن تفسيرها على أنها تآكل واختزال آني لفلز الكروم من التكافؤ السداسي إلى التكافؤ الثلاثي وترسبه على صورة غير متبلورة من كرومات الكروم المائية على السطح الفلزي . وهذه الطبقة تحتوي على الكروم ثلاثي التكافؤ الغير قابل للذوبان والكروم سداسي التكافؤ القابل للذوبان والذي يمكن أن يحدث له عملية نفي ويؤثر كمعوق للتآكل والكرومات تكون أكثر مقاومة للتآكل عن الفوسفات ، ولكنها ليست مؤثرة في امتصاص الشحوم وزيوت التشحيم وذلك لأنها أقل مسامية من الفوسفات والأكاسيد وعادة تطبق التغطية بالكرومات على التغطيات الفوسفاتية بقصد تقليل

مساميتها . وتلقي التغطيات الكروماتية تطبيقات واسعة على فلز الألمونيوم وعادة تستعمل بديلة لعملية الأنودة .

التغطيات الأكسيدية والأنودة :

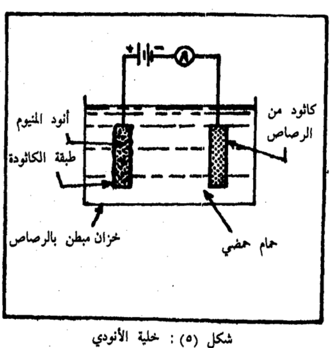
تطبق التغطيات الأكسيدية على العديد من الفلزات. وذلك بمعالجتها بمحاليل مائية لقلويات ساخنة أو بالأكسدة الحرارية المسيطر عليها .

وأكثر التغطيات الأكسيدية شيوعاً هو الأكسيد الأسود الذي يطبق على الفولاذ لتحسين المظهر ولزيادة مقاومته لعوامل البري . والأكسيد الأسود مقاوم جيد لعملية التآكل ولكن من الممكن تحسين تلك المقاومة بغمره في الزيوت أو الشحوم أو الورنيشات . ويتكون الأكسيد الأسود بصفة أساسية من أكسيد الحديد المغناطيسي ويكون لامع أو معتم وذلك وفقاً على نوع التجهيز الذي يتم اجراؤه على سطح الفولاذ مسبقاً .

ومن الطرق الشائعة لتطبيق طبقة أكسيدية هي تلك الطريقة التي يشار إليها بعملية الأنودة . وتلقي هذه الطريقة اقبالاً شديداً على فلز الألمونيوم . وفي أثناء عملية الأنودة هذه يتم تحول فلز الألمونيوم إلى أكسيدة عند السطح الفلزي وذلك عن طريق جعله أنود في خلية تحليل كهربي . وطريقة تنفيذ وتتابع اجراء هذه العملية موضح أيضاً بالجدول رقم (٢) أما الشكل التوضيحي للخلية فموضح في الشكل رقم (٥) وأما الأليكتروليت المستخدم عادة فهو حامض الكبريتك أو حامض الكروميك على أن الأخير لا يكون مناسباً للسبائك التي تحتوي على أكثر من ٥٪ نحاس .

وبالسيطرة على تركيز الألكتروليت وكثافة التيار يمكن الحصول على تغطيات تتراوح من حيث السمك من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٠٣ بوصة وزيادة كما يمكن أيضاً التحكم في كثافة التغطية . ويجب ملاحظة أن معظم التغطيات الأكسيدية على فلز الألمونيوم تكون إلى حد ما مسامية . ولهذا السبب فإنها

عادة تملأ عن طريق غليها في ماء أو محلول بيكرومات الصوديوم وذلك لتحسين مقاومتها للتآكل . وعادة تستخدم السطوح التي تجري عليها عملية الأنودة وذلك لمقاومتها العالية للتآكل وعوامل البري وكقاعدة لتطبيق البويات عليها .



شكل (٥) : خلية الأنودي

أما التغطيات العضوية والتي تعتمد على المذيبات وكذلك تلك التي تطبق على صورة مسحوق جاف فهذا ما سوف نتعرض له في مقال قادم . وسوف يشمل ذلك المقال أيضاً اعداد السطح لتطبيق تلك التغطيات عليه اضافة إلى طرق فحص واختبار تلك التغطيات وأيضاً كيفية اختيار التغطيات المناسبة وطرق تطبيقها .

خامساً : التصدي للتآكل بالطلاء الفلزي الكهروكيميائي :

مع التقدم التكنولوجي في العصر الحديث ، وتعدد أوجه الإنتاج للسلع المختلفة ، وبروز مشكلة تآكل الفلزات ، أصبح الطلاء الفلزي

الكهروكيماوي عملية من العمليات الصناعية شديدة الأهمية . فهناك العديد من أجزاء الآلات والسيارات ، والحافلات والقطارات ، والطائرات والأجهزة والمعدات ، مطلية بالطرق الكهروكيماوية . وعادة ما تستخدم عمليات الطلاء بالكهربية في إنتاج تغطيات فلزية ، على سلع فلزية أو غير فلزية ، هذه التغطيات تكون متجانسة السمك ، ويمكن أن تكون من نفس الفلز ، أو من أي فلز آخر ، وعادة ما يكون الفلز المتخذ كتغطية أكثر نبلاً من الفلز المغطى ، والذي عادة ما يكون بدوره أشد نشاطاً من التغطية نفسها . وتجري عمليات الطلاء الكهروكيماوي لعدة أغراض منها الزخرفة ، والتي يمكن أن تجري لها بعد ذلك العديد من العمليات الكيماوية والكهروكيماوية ، بقصد تلوينها ، أو ابراز نقوش عليها . أيضاً يمكن أن تجري عملية الطلاء الكهروكيماوي بقصد تحسين مقاومة الفلز الأصلي ضد التآكل ، إذ عادة ما تكون التغطية أكثر نبلاً . وأقل ميلاً للتآكل من الفلز الأصلي . وفي كثير من الأحيان ، تجري عملية الطلاء للهدفين معاً ، كما تطبق عملية الطلاء الكهروكيماوي صناعياً لتغطية السلع المنتجة من الفلزات الرخيصة (الحديد) ، بفلزات أخرى أقيم (الفضة) ، كما هو الحال عند انتاج أدوات المائدة ، كالملاعق والشوك .. إلى آخره .

إضافة لما تقدم ، فإن عملية الطلاء بالكهربية يمكن أن تجري على السلع التي تهدم مظهرها الخارجي ، بقصد إعادتها لحالتها الأولى ، وذلك عن طريق تغطيتها بطبقة رقيقة من فلز قيم . وفي بعض الأحيان ، تجري عملية الطلاء الكهروكيماوي بقصد زيادة صلادة الفلز المطلي ، وذلك كما هو الحال في طلاء الأسطوانات (الدرافيل) النحاسية ، التي تستخدم في عمليات الطباعة على الورق ، فإن طلاءها بالكروم يزيد من صلادتها ، ويزيد من مقاومتها للتآكل ، نتيجة الإحتكاك والبري .

وتجري عملية الطلاء بالكهربية ببساطة عن طريق إذابة الفلز المراد الطلاء به آنودياً ، وترسيبه على السلعة المراد طلاؤها كاثودياً ، في محلول

يحتوي على أيونات الفلز المراد الطلاء به ، من ملح مذاب في الإلكتوليت المستخدم في خلية الطلاء الكهربي . وبالنسبة للمصاعد القابلة للذوبان ، فإن التفاعل عندها يكون عملية أكسدة أو ذوبان لمادة المصعد حسب المعادلة :

$$M \rightarrow M^{+Z} + ze$$

بينما يكون التفاعل عند المهبط عكس ذلك فهو يكون تفاعل إختزال ، أو ترسيب ، حسب المعادلة :

$$M^{+2} + ze \rightarrow M$$

ونتيجة لمرور التيار الكهربي ، فإن الأيونات الفلزية موجبة التكهرب ، المذابة في حمام الطلاء ، تجتذب ناحية القطب السالب (الكاثود) ، وهناك تتعادل كهربياً وتفقد شحنها وتتحول إلى ذرات فلزية متعادلة ، تترسب على السطح . ويجب مراعاة أن الجهد المطبق عبر طرفي الخلية يجب أن يكون كبيراً بالقدر الذي يستطيع أن يقهر مقاومة المصاعد والمهابط ، هذا بالإضافة إلى مقاومة للتوصيلات الخارجية للخلية ، وكذلك مقاومة نقط التلامس المختلفة ، زد على ذلك مقاومة الإلكتروليت المستخدم في حمام الطلاء نفسه ، مع الأخذ في الإعتبار مقدار فرط كل من جهدي التركيز والتنشيط . Concentration and Activation Over- Potential

عند كل من الأنود والكاثود . ويجب أن تكون قيمة الجهد المطبق عبر طرفي الخلية أكبر من كل القيم السابقة بمقدار جهد الذوبان للفلز المراد إجراء عملية الطلاء به .

أما عند استخدام المصاعد غير القابلة للذوبان ، ففي هذه الحالة تكون هناك فرص لتصاعد غاز الأكسوجين عند المصعد ، ولذلك يجب أن تصمم خلية الطلاء بحيث لا تكون هناك فرصة لوصول هذا الغاز إلى منطقة

الكاثود ، حتى لا يؤكسد الفلز ، أثناء ترسيبه على الكاثود . كما يجب تلافي تأثير التقليب ، والذي يمكن أن يتولد كنتيجة لتصاعد فقاقيع غاز الأوكسجين ، وعادة ما يفضل استخدام خلية طلاء ذات مقصورتين : مقصورة الأنود ، ومقصورة الكاثود : (Anode Compartment and Cathode Compartment) .

وعادة ما تقسم الخلية إلى قسمين بواسطة حاجز مسامي (Diaphragm) يسمح بمرور الأيونات ولا يسمح بمرور الفقاقيع الغازية ـ كما يجب ضبط الجهد عبر طرفي الخلية بحيث يكون معدل تصاعد غاز الأوكسجين معقولاً . ويجب ألا يفهم من المقدمة السابقة أن عملية الطلاء الكهروكيماوي هي عملية بسيطة تتلخص في أن يجعل المجسم المراد طلاؤه كاثوداً في خلية تحليل كهربائي ، يكون آنودها من الفلز المراد التغطية به ، وذلك لأن هناك العديد من المواصفات والتي يجب أن تتحقق في الطلاء الكهروكيماوي ، حتى يؤدي الهدف الذي تم تطبيق هذا الطلاء من أجله ، وإلا يصبح وجوده أسوأ من عدمه . ومن أهم هذه المواصفات :

١ ـ أن تكون طبقة الطلاء ملتصقة تماماً مع السطح المغطى ، وإلا كان من السهل إزالتها ، وكانت عرضة للتقشر من على السطح ، ويصبح السطح المراد تغطيته لحمايته من التآكل عرضة لفعل الوسط الآكل ، من جديد .

٢ ـ أن تكون طبقة الطلاء متماسكة مع بعضها البعض، وإلا فإنها سوف تكون مسامية وهشة ، ويمكن إزالتها بسهولة من على السطح ، وبالتالي تفقد قيمتها في حماية الفلز المغطى من عملية التآكل .

٣ ـ أن تكون طبقة الطلاء في حالة تكامل وإستمرار وتواصل ، عبر السطح المراد تغطيته كلية ، وذلك لأنه لو ظهرت هناك مساحات عارية ، وبرز منها الفلز الأصلي ، وتعرض لفعل إليكتروليت ، تكونت فوراً خلية تآكل ، يصبح فيها الفلز الأصلي هو الأنود ، ويتآكل ، بينما تنصرف التغطية

(والتي تكون عادة فلزاً أكثر نبلاً) ككاثود ، وتكون الخطورة أشد ، عندما تكون المساحات الأنودية صغيرة بالنسبة للمساحات الكاثودية ، وهذا ما يحدث بالفعل ، مما يؤدي إلى تآكل هذه المناطق ، تآكلاً موضعياً ، وبعمق أكبر ، ويصبح وجود التغطية أكبر خطراً من عدم وجودها .

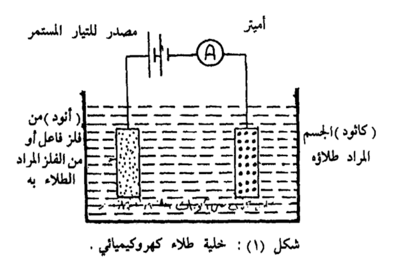
٤ ـ أن تكون طبقة الطلاء متجانسة من حيث السمك ، لأنها لو كانت غير ذلك ، لكانت هناك مساحات مغطاة بتغطية سميكة ، وأخرى مغطاة بتغطية رقيقة ، سهلة الإزالة . ونتيجة الإستعمال ، تظهر مساحات عارية تسبب حدوث التآكل في هذه المناطق ، بعمق أخطر ، كما أوضحنا سلفاً .

ذكرنا فيما تقدم الشروط والمواصفات الأساسية والتي يجب أن تتوفر في التغطية الفلزية المطبقة على السطوح الفلزية بالطرق الكهروكيماوية . وفيما يلي نوضح كيفية التحكم في العوامل المؤثرة في هذا الخصوص ، حتى يمكننا في النهاية تحقيق المواصفات المطلوبة ، وسوف نتعرض لكل شرط على حده فيما يلي :

أولاً : التصاق طبقة الطلاء :

لكي تكون طبقة الطلاء ملتصقة ومتماسكة مع سطح الفلز المراد تغطيته ، فلا بد أن يكون هذا السطح متحرراً تماماً من أي طبقة فاصلة أو عازلة ، تعوق هذا التلاحم أو التماسك ، كالشحومات ، ونواتج التآكل ، كالصدأ أو الأكاسيد والكبريتيدات ، وأيضاً الطبقة الرفيعة المتكونة من الفلز مع أكسيدة ، نتيجة لتعرضه لأوكسجين الجو . إضافة إلى ذلك ، يجب أن يكون للفلز الأساسي (المراد طلاؤه) تركيب شبكي بلوري بنائي ومطولية ، ومعامل تمدد حراري ، مقاربة لتلك الخاصة بالفلز المراد تطبيقه كتغطية ، حتى يحدث تلاحم تام ووثيق بين التغطية والفلز الأساسي . ولذلك يكون من الضروري إجراء عملية إعداد وتحضير للسلع المراد طلاؤها كهروكيمائياً وأهم

خطوات عملية الاعداد هذه هي عملية تنظيف السطح المراد طلاؤه كهروكيمائياً ويمكن إجراء ذلك بعدة طرق أهمها :



شكل (١) : خلية طلاء كهروكيميائي .

(أ) التنظيف الكيماوي :

وهو عبارة عن عملية تخليل (Pickling) لهذه السطوح ، ويتم ذلك عن طريق معالجتها بالأحماض المعدنية الساخنة . وعادة ما يضاف إلى هذه الأحماض بعض معوقات التآكل ، بحيث تحد من تأثير الحامض على الفلز الأساسي ويركز فعله في إزالة نواتج عمليات التآكل والصدأ والأملاح الملتصقة ، وتكون هذه الخطوة ذات فائدة في إزالة هذه المواد . لكنها لا تكون ذات تأثير يذكر في عملية إزالة الشحوم والدهون الملتصقة بالسطح الفلزي ، ولذلك ينصح أن تسبق هذه الخطوة بخطوة إزالة الشحوم ، وذلك عن طريق المعالجة بمذيب عضوي . ويستخدم عادة لهذا الغرض الهيدروكربونات المكلورة مثل رابع كلوريد الكربون ، وثاني كلوريد الايثان . . . الخ ويتوقف نوع الحامض والمعوق المستخدم في عملية التخليل على نوع الفلز المراد تنظيفه ، وكذلك على نوعية المواد المراد إزالتها من السطح .

(ب) التنظيف الميكانيكي :

وفي هذه الحالة يتم دلك السطح بمجموعة متدرجة من حيث الخشونة

من أوراق الصنفرة ، ومن أخطر عيوب هذه الطريقة :

١ ـ أنها تؤدي إلى تهدم البناء البللوري للفلز عند السطح .

٢ ـ تؤدي الحرارة المتولدة أثناء الاحتكاك إلى حدوث بعض التشوهات في البناء البللوري للفلز .

٣ ـ إذا كان الفلز ليناً ، فإن أجزاء من حبيبات الصنفرة قد تتداخل في جسم الفلز ، وهذه المناطق التي يحدث بها التداخل لا تتماسك مع التغطية ، وتكون النتيجة في هذه الحالة عكسية .

(ج) التنظيف الكهروكيميائي :

وهناك نوعان من التنظيف الكهروكيمائي ، هما التنظيف الكاثودي والتنظيف الآنودي ـ وفي حالة التنظيف الكاثودي يؤخذ الجسم الفلزي ويوضع في خلية تحليل كهربي ، ويوصل بالقطب السالب . ويستخدم الكتروليت لا يحدث له هو نفسه أي تحليل كهربي أثناء مرور التيار ، مثل حامض الكبريتيك ، أو كبريتات البوتاسيوم . وتكون النتيجة النهائية لمرور التيار الكهربائي هي تحلل الماء ، فيتصاعد الهيدروجين عند الكاثود المراد تنظيفه . ويضبط جهد الخلية والتيار المار بها بحيث يكون تصاعد غاز الأيدروجين بمعدل كاف لازاحة الأوساخ ، وتنظيف السطح من الأملاح والصدأ ونواتج التآكل . كما أن تعادل أيون الأيدروجين عند الكاثود ، وتصاعده ، يجعل تركيز أيونات الأيدروكسيد في تلك المنطقة أعلى من تركيز أيونات الأيدروجين ونتيجة لذلك يصبح المحلول المحيط بالكاثود قلوياً ، وهذا بدوره يساعد على تصبين الشحومات الملتصقة بالسطح ، سيما إذا كانت من أصل نباتي أو حيواني . ولكن للتنظيف الكاثودي عيب خطير وهو أنه يكون من الممكن لذرات وجزيئات غاز الأيدروجين الذوبان في الفلز الذي تجري له عملية التنظيف ، مما يؤدي إلى إصابته بالظاهرة المعروفة بهشاشية الهيدروجين ونتيجة ذلك أن يصبح الجسم الفلزي هشاً ، ولا يتحمل الصدمات . وإذا كان الأيدروجين يتصاعد بكميات كبيرة ، فقد يسبب

تصدعات وشقوقاً في الجسم الفلزي ، سيما في أنواع الفولاذ ذات المحتوى العالي من المارتنزيت ، على أنه يمكن التقليل من خطر الأيدروجين بإتباع التنظيف لعدة ساعات إلى درجة ٤٠٠°ف .

أما النوع الثاني من التنظيف الكهروكيماوي ، فهو التنظيف المصعدي ، وفي هذه الحالة يتم جعل المجسم المراد تنظيفه أنوداً في خلية تحليل كهربي . والأساس في عملية التنظيف هنا هو إستغلال غاز الأوكسيجين ، الناتج عند المصعد ، في رفع الشحوم والأوساخ المتعلقة بالسطح . أيضاً تفيد هذه الطريقة في حالة الفلزات التي سبق طلاؤها ، وتهدم هذا الطلاء ، فإنه يمكن تنظيفها من بقايا هذا الطلاء مصعدياً حيث يتم ذوبان طبقة الطلاء المتهدم وتنظيف السطح .

ثانياً : تماسك طبقة الطلاء :

لكي تكون طبقة الطلاء متماسكة مع بعضها البعض ، يجب أن تتكون من حبيبات دقيقة إلى حد ما ، وتتأثر حجم حبيبات طبقة الطلاء المرسب بالطرق الكهروكيماوية بعدة عوامل منها : تركيز الإلكتروليت ، ونوعه ، وإضافة بعض المواد الغروية ، وكثافة التيار ، ودرجة الحرارة . فمثلاً نجد أنه إذا كانت كثافة التيار مرتفعة ، ودرجة الحرارة مرتفعة أيضاً ، فإن هذا يؤدي إلى أن يكون الطلاء في هذه الحالة متفككاً . كما أن وجود كميات صغيرة من الشوائب الفلزية تؤدي إلى أن تكون طبيعة الطلاء إسفنجية . وإذا كان الإلكتروليت المستخدم في عمليات الطلاء يحتوي على تركيز منخفض من الأيون المستخدم في عمليات الطلاء ، وذلك نتيجة استخدام أيون مركب ذي ثابت منخفض ، مثل سيانيد الفضة المركب فإن ذلك يؤدي إلى حبيبات صغيرة متماسكة . أما إذا استخدم ملح بسيط مثل نترات الفضة فإن هذا الملح البسيط يتأين تماماً ، ويعطي تركيزاً مرتفعاً من أيونات الفضة ، وهذا بدوره يؤدي إلى تكوين حبيبات كبيرة ، وغير متماسكة . ويمكن الحصول

على طبقة طلاء متماسكة تماماً من فلز النحاس من محلول كبريتات النحاس المحمضة بحامض الكبريتيك ، إلا أن هذا الطلاء لا يكون لامعاً مثل ذلك الطلاء الذي يمكن الحصول عليه باستخدام حمام طلاء يحتوي على سيانيد النحاس المركب . وهناك إضافات تضاف أحياناً للإلكتروليت ، وتكون لها أهمية قصوى في تحديد مواصفات طبقة الطلاء المرسبة ، فمثلاً استخدام كميات صغيرة جداً (في حدود ٠,٠١) من المواد العضوية الغروية ، مثل الغراء والديكسترين والجيلاتين، أو أي مواد غروية أخرى، تحسن إلى حد كبير من تماسك طبقة الطلاء، وكذلك تحسن التركيب البنائي للطبقة المرسبة، ويلاحظ أن مثل تلك المواد الغروية تستهلك أثناء عملية الطلاء، ومن ثم يجب ضبط كمياتها في أحواض الطلاء ـ كما لوحظ أيضاً أن هذه المواد الغروية تعطي طبقة طلاء ناعمة . ويفسر دور هذه المواد الغروية بأنها ذات وزن جزئي كبير ، وعليه يكون لها ميل كبير للإمتزاز عند السطوح الفاصلة . وتحدث عملية الإمتزاز (Adsorption) عند المراكز النشطة الموجودة على السطح ، أي عند النتوءات والبروزات بالسطح ، وهذا يؤدي بدوره إلى أن تصبح هذه المراكز غير نشطة نسبياً من الوجهة الكهربية ، وبالتالي تتجه الأيونات الفلزية إلى غيرها من الأماكن على السطح وتملأها حتى تتساوى في الإرتفاع مع النتوءات من حيث السمك ، ومن ناحية أخرى ، نجد أن مثل تلك العوامل المضافة تزيد من قيمة فرط جهد التنشيط الخاص بتعادل غاز الأيدروجين في حمام الطلاء ، وبذلك تمنع ، أو نحد ، من تولد غاز الأيدروجين أثناء عملية الطلاء . وكما أوردنا فيما تقدم ، فإن تصاعد غاز الأيدروجين أثناء ترسب طبقة الطلاء ، يتيح الفرصة لهذا الغاز أن ينتشر داخل الطبقة المترسبة ، ويؤدي إلى أن تكون هذه الطبقة هشة ، وبذلك تفقد تماسكها ، أيضاً تصاعد الفقاقيع الغازية لغاز الأيدروجين أثناء ترسب طبقة الطلاء يعوق تلاحم طبقة الطلاء مع الفلز الأساسي . كما يجب ملاحظة أن تأثير تلك العوامل المضافة . (الاضافات) هو تأثير نوعي ، فمثلاً من الممكن

أن تكون مادة ما مفيدة في عملية طلاء معينة ، وتحسن من خواص طبقة الطلاء ، في هذه الحالة وتكون في نفس الوقت غير مفيدة ، بل وضارة في عمليات طلاء أخرى .

ثالثاً : تكامل واستمرار طبقة الطلاء :

تكامل واستمرار طبقة الطلاء يمكن ألا يتحقق في حالتين :

الأولى : تكون ثقوب منها يمكن أن يرى الفلز المراد تغطيته .

والثانية : يمكن أن تكون التغطية غير متجانسة ، بحيث يمكن رؤ ية مساحات كبيرة من الفلز دون تغطية .

فنادراً ما نجد أن الأفلام المرسبة كهروكيماوياً خالية من الثقوب ، ولو أنه يراد دائماً ألا تكون كذلك ، وذلك لأن الفلز المراد تغطيته غالباً ما يكون فلزاً قابلاً للتآكل ، وفي هذه الحالة يتحول إلى مصعد للازدواج المكون من فلزين غير متشابهين . وبما أن التغطية غالباً ما تكون أكثر نبلاً (متخلفة في السلسلة الكهروكيماوية) وبالتالي يزداد تآكل الفلز المغطى ، ويمكن تقليل مسام الطلاء كما يلي :

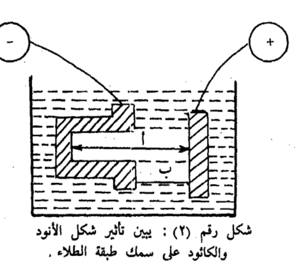
١ - زيادة سمك الطبقة المرسبة بعد تنظيف الفلز المراد تغطيته .

٢ - الإهتمام بنقاوة محلول الطلاء .

ويلاحظ أن الطريقة الأولى تجعل الإتزان الاقتصادي للعملية ككل محدوداً . ولو أنه أحياناً ما يكون زيادة سمك الطبقة المرسبة أفضل اقتصادياً من عمل فيلم رقيق ، يكون عرضة للتآكل ، ويكون عمره قصيراً وتكون إعادة الطلاء مرة أخرى أكثر تكلفة .

رابعاً : تجانس سمك الطلاء :

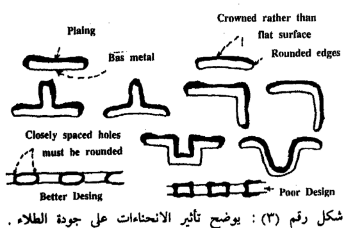
في عملية الطلاء بالكهربية لا يكون المطلوب فقط إجراء عملية تغطية ، ولكن المطلوب هو إجراء تغطية بطبقة متجانسة السمك على كل السلعة المراد إنتاجها . ولنأخذ الآن محط الدراسة المثال الموضح بالشكل رقم (٢) .



شكل رقم (٢) : يبين تأثير شكل الأنود والكاثود على سمك طبقة الطلاء .

وحسب ما هو مبين بهذا الشكل ، فإنه بينما الأنود له شكل سوي فإن الكاثود به رجوع للخلف ، ويمكن استنتاج أن الحصول على طبقة متجانسة السمك على كل الكاثود أمر لا يمكن تحقيقه كما هو بالشكل رقم (٢) . والسبب في ذلك يرجع إلى أن طول عمود الأليكتروليت ، والذي يتحتم على التيار الكهربائي المرور عبره عند المقطع (أ) أطول من نظيره عبر المقطع (ب) ، ولنفترض أن الاليكتروليت المستخدم في عملية الطلاء المبينة بالشكل رقم (٢) متجانس من حيث التركيز ، ودرجة الحرارة . ونتيجة لذلك ، فإن التيار المار خلال الخلية الكهربية ، يمكن أن يقاس بمقاومة المحلول فقط . ولما كانت المقاومة تتوقف على طول الموصل ، فإننا يجب أن نتوقع أن مقاومة عمود الاليكتروليت عبر المقطع (أ) تكون أكبر في مقاومة الاليكتروليت عبر المقطع (ب) . وكنتيجة لذلك نجد أن مقدار التيار الكهربي المار عبر وحدة المساحات في وحدة الزمن من خلال المقطع (ب) يكون أكبر من ذلك التيار

المار عبر (أ) . وحسب قوانين فاراداي ، فإن وزن المادة المترسبة كهروكيمائياً تتناسب تناسباً طردياً مع كمية الكهربية المارة ، لذلك تكون النتيجة الحتمية للترتيب الموضح بالشكل رقم (٢) هي تكوين سمك طبقة الطلاء عبر المقطع (ب) أكبر من سمك طبقة الطلاء عبر المقطع (أ) وفي مثل هذه الأحوال ، ولتجانس سمك طبقة الطلاء ، لا بد من التصميم الجيد لشكل وملامح الأنود بالنسبة للكاثود . ففي الشكل رقم (٢) ، لو أتخذ الأنود نفس شكل الكاثود ، ووضعا في خلية التحليل بحيث تكون كل نقطة على سطح الأنود متساوية البعد عن نظيرتها على سطح الكاثود ، لكان من الممكن الحصول على طلاء متجانس السمك . ومما تقدم ، نستنتج أنه لطلاء أسطوانة دائرية قائمة من الداخل فلا بد أن يكون الأنود عبارة عن قصيب على شكل اسطوانة دائرية موضوع داخل الأسطوانة المراد طلائها ، ويجب أن يكون مشتركاً معها في المحور ، بحيث تكون كل نقطة من على السطح الداخلي للأسطوانة ثابتة البعد عن سطح الأنود . أما إذا كان المطلوب طلاء الأسطوانة الدائرية من الخارج فإن الأنود يجب أن يتخذ الآن شكل أسطوانة دائرية ، تحيط بالأسطوانة المراد طلاؤ ها ، من الخارج . ومما تقدم يتضح أن لتصميم الأنود تأثير كبير للحصول على طلاء متجانس السمك ، ولكن يجب الإشارة إلى أن شكل الجسم الفلزي المراد طلاؤه يكون أيضاً ذا تأثير كبير . وفي عمليات الطلاء الكهروكيميائي ، وينصح بتجنب الأطراف الحادة والسطوح المحدبة .



شكل رقم (٣) : يوضح تأثير الانحناءات على جودة الطلاء .

ويوضح الشكل رقم (٣) مساوىء إجراء عملية الطلاء على مثل هذه السطوح .

وعند تحديد العوامل التي تؤثر على تجانس سمك طبقة الطلاء يجب ألا نغفل تأثير نوعية الاليكتروليت المستخدم . فهناك إليكتروليتات يسهل الحصول منها على طلاء متجانس السمك بينها هناك إليكتروليتات يصعب ذلك . والمقياس لمقدرة الإليكتروليت على تكوين طلاء متجانس هي مقدرة هذا الإليكتروليت على القذف .

The Throwing Power of the Electrolyte

القدرة على القذف :

تعرف القدرة على القذف لإليكتروليت ما بقدرة هذا الإليكتروليت على تكوين طبقة مترسبة بالطرق الكهروكيماوية ذات سمك متماثل عبر مساحة الكاثود وتتأثر القدرة على القذف للإليكتروليت بعدة عوامل منها :

١ - التعرجات والإنحناءات الموجودة على سطح المهبط والتي يمكن أن تؤثر في كثافة التيار .

٢ - تركيز المحلول ، وبالرغم من أن تركيز المحلول متجانس داخل المحلول إلا أنه لن يكون بهذا التجانس بالقرب من سطح الأقطاب . ومن ثم ، فمن المحتمل أن يكون المحلول فقيراً في الأيونات المراد التغطية بها في المناطق المراد تغطيتها وهذا يؤدي بدوره إلى عدم كفاءة التغطية . ويمكن تحسين قدرة القذف للإلكتروليتات بالطرق التالية :

١ - يجب تقليب المحلول تقليباً تاماً .

٢ - يجب أن تكون الأقطاب بعيدة عن بعضها البعض بالقدر الكافي ، حتى يمكن تقليب المحلول بين الأقطاب بكفاءة .

٣ - يجب تشكيل المصاعد بحيث لا تحد من القدرة على القذف للمحلول . كما أوضحنا فيما تقدم ، ويمكن قياس قوة القذف لإليكتروليت ما

وذلك عن طريق توصيل مهبطين مستويين موضوعين في جانبي خلية مستطيلة الشكل ، كما هو مبين بالرسم ، وموضوع بينهما مصعد على شكل شبكة معدنية مستوية ، على شرط أن تكون المسافة بين المصعدين والمهبط كنسبة (١ : ٥) .

وكنتيجة لذلك تكون نسبة التوزيع التيار (The Current distirbution ratio (C.D.R)) بنفس النسبة ويمكن تعيين وزني الفلز المترسب على كل المهبطين عن طريق تعيين وزن كل منهما قبل وبعد عملية الترسيب وبذلك يمكن تعيين النسبة بين وزن الفلز المرسب على المهبط القريب والمهبط البعيد وتسمى هذه النسبة بنسبة توزيع الفلز (The Metal distribution ratio M.D.R) .

وتحسب القدرة على القذف للالكتروليت (T) من العلاقة التالية :

$$T = \frac{C.D.R. - M.D.R}{C.D.R}$$

مكونات حمام الطلاء :

تتكون حمامات الطلاء من :

١ ـ ملح من أملاح الفلز المراد الطلاء به .

٢ ـ إذا لم يكن التوصيل الكهربي للمحلول كافياً بعد إضافة الملح السابق ، فإنه يضاف أي إلكتروليت لزيادة التوصيل الكهربي للمحلول بشرط ألا يتدخل هذا الإلكتروليت في عملية الطلاء .

٣ـ إذا كان ملح الفلز المضاف لا يستطيع أن يجعل المصعد يتآكل بسهولة ، خصوصاً في حالة الفلزات التي تعاني من صفة السلبية ، فإنه يجب إضافة مادة تكون وظيفتها تسهيل عملية ذوبان المصعد ، وذلك حتى لا تعطي

له أي فرصة يتحول فيها من الصورة النشطة (القابلة للذوبان) إلى الصورة غير النشطة (الصورة غير القابلة للذوبان نتيجة لترسيب أكاسيد أو ما إلى ذلك) .

٤ ـ عوامل مضافة وظيفتها التحكم في حجم حبيبات المترسبة والحصول على طبقة طلاء متجانسة .

٥ ـ إذا كانت درجة الحموضة أو القلوية تؤثر على عملية الطلاء الكهربي فإنه يجب إضافة مواد منظمة حتى تحافظ على الرقم الايدروجيني للمحلول ثابتاً وهناك حمامات للطلاء تحتوي على بعض المكونات السابقة كما أن هناك حمامات تحتوي على كل المكونات السابقة ، فمثلاً ، في حالة الطلاء بالنيكل ، تستخدم كبريتات النيكل كملح من أملاح الفلز المراد الطلاء به ، كما يستخدم كل من كلوريد الأمونيوم وكبريتات الصوديوم لزيادة التوصيل الكهربي للمحلول ، كما يضاف كلوريد النيكل بقصد زيادة معدل تآكل المصعد ، ويضاف أيضاً حامض البوريك الذي يؤثر في هذه الحالة كمنظم يحافظ على الرقم الايدروجيني للمحلول ثابتاً ـ أما في حالة الطلاء بالقصدير ، فإنه يستخدم قصديرات الصوديوم كمصدر من مصادر القصدير ، بينما يضاف إيدروكسيد الصوديوم لزيادة التوصيل الكهربي للمحلول ، كما أنه يساعد أيضاً على عملية تآكل المصعد ، ويضاف أيضاً في هذه الحالة قليل من سكر الجلوكوز أو بعض المركبات العضوية الضرورية بقصد تحسين خواص طبقة الطلاء ، ويمكن تقسيم حمامات الطلاء إلى أنواع مختلفة كما يلي :

(أ) **حمامات الكبريتات** : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة كبريتات .

(ب) **حمامات السيانيد** : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة سيانيد .

(جـ) **حمامات الكلوريد** : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها

أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة الكلوريد .

(د) **حمامات البيركلوريد** : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة البيركلوريد .

(هـ) **حمامات الفوسفات** : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة الفوسفات .

وقبل أن نفرع من دراسة تأثير العوامل المختلفة في تحديد نوعية الطلاء الكهروكيماوي المترسب ، نجد أن من الضروري التأكيد على أهمية كثافة التيار المستخدم (كثافة التيار هي شدة التيار المار عبر وحدة المساحات من القطب موضوع الدراسة) وتأثير مقدارها في تحديد نوعية الطلاء المترسب . والقيمة الأمثل لكثافة التيار ، والتي يمكن بها الحصول على طلاء كهروكيماوي ، تتحقق فيه الشروط التي سبق التعرض لشرحها ، تتوقف على نوع الفلز وتركيب حمام الطلاء ، وشكل الجسم الذي يتم تطبيق طبقة الطلاء عليه ، هذا بالإضافة إلى درجة الحرارة .

ومما تقدم يتضح أن عملية الطلاء الكهروكيماوي هي عملية ذات متغيرات متعددة ومتداخلة ولذلك فلا عجب أن نجد أن معظم ظروف تنفيذ عمليات الطلاء الكهروكيماوي بالفلزات المختلفة مقيدة كبراءة اختراع . ويوضح الجدول رقم (١) ظروف إجراء عمليات الطلاء الكهروكيماوي لعدد محدد من الفلزات .

وليست عمليات الطلاء الكهروكيماوي للفلزات هي الوسيلة الوحيدة لتغطية الفلزات وحمايتها من التآكل ، فإن هناك العديد من الطرق الأخرى لتطبيق التغطيات الفلزية ، وسوف نلتقي بهذه الطرق في مقال آخر إن شاء الله .

جدول رقم (١)

نوع الطلاء	مكونات حمام الطلاء	مادة الأنود	الجهد المطبق عبر خلية الطلاء	كثافة التيار
١ الطلاء بالنحاس	٢١ جم / لتر سيانيد نحاس + ٣٢ جم / لتر كلوريد صوديوم + ٧ جم / لتر سيانيد صوديوم ١٤ جم / لتر هيدروكسيد بوتاسيوم	نحاس	٦ فولت	١٠ ـ ١٥ ملي أمبير لكل سم^2
٢ الطلاء بالذهب	٢٧ جم / لتر سيانيد صوديوم + ٣,٥ جم / لتر فوسفات صوديوم + ٤٨ جم / لتر سيانيد ذهب .	ذهب	أقل من ٦ فولت	٢ ـ ٢٥ ملي أمبير لكل سم^2
٣ الطلاء بالفضة	١٦ جم / لتر سيانيد صوديوم + ٩٦ جم / لتر سيانيد بوتاسيوم + ٤٢ جم / لتر سيانيد فضة	فصة	أقل من ٦ فولت	٥ ـ ١٥ ملي أمبير لكل سم^2

سادساً : التصدي للتآكل بالاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد :

من وجهة النظر الفنية البحتة فإن حل مشكلة التآكل يكمن في استخدام مواد للإنشاء والتشييد اكثر مقاومة له . وفي كثير من الأحيان يعد هذا الاتجاه بديل اقتصادي عن استخدام مواد أقل مقاومة للتآكل مع تطبيق طرق الحماية المختلفة .

والمقاومة للتآكل ليست هي الصفة الوحيدة التي يجب أن تؤخذ محط الاعتبار عند اختيار مواد الانشاء والتشييد ، ولكنها تكون بالغة الأهمية خصوصاً عند تشييد خطوط الانتاج في الصناعات الكيميائية . وعادة يكون اختيار مواد الانشاء والتشييد نتيجة عدة دراسات في عدة اتجاهات فمثلاً ـ من الناحية الفنية يكون اختيار سبيكة ما نتيجة توافق بين مقاومتها للتآكل وبعض الخواص الأخرى مثل المتانة والقابلية للحام . إلا أن الاختيار النهائي وكما اشرنا فإنه يخضع للجوانب الفنية والعوامل الاقتصادية وعند تحديد مادة انشاء وتشييد فإن العملية عادة تتطلب ثلاثة مراحل رئيسية :

١ - جدولة الخواص المطلوبة .

٢ - اختيار وتقييم مواد الانشاء والتشييد المرشحة للتنفيذ .

٣ - اختيار أفضلها من وجهة النظر الاقتصادية .

وفي الجدول (١) نجد تلك المتطلبات المراد تحقيقها في مواد الانشاء والتشييد . وبعض العناصر الموضحة في هذا الجدول كمتطلبات لا يكون تحقيقها إجبارياً ، ولكنه يمكن أن توضع في مجال الاختيار فمثلاً : - الزمن اللازم للتوريد قد يكون من الأهمية بحيث يمكنه أن يجب باقي العوامل نظراً للسرعة المطلوبة في عمليات الصيانة . أما الأهمية النسبية للعناصر الموجودة في الجدول رقم (١) فإنها يمكن أن تتغير من تطبيق إلى آخر . وعادة يساء التقدير عندما تهمل تلك العناصر الموجودة في الجدول رقم (١) ويتم التركيز فقط على شيئين وهما الخواص والتكاليف . وهذا التناول لا يؤدي عادة إلى أفضل الاختيارات من الناحية الاقتصادية . فمثلاً قد يكون من المطلوب في أحد العمليات .

١ - مقلب طوله ٤ قدم وقطره ٢ بوصة .

٢ - صمام معقد مشكل ميكانيكياً .

وفي حالة المقلب فإن تكاليف مادة الانشاء والتشييد تشكل نسبة مئوية مرتفعة من التكاليف الكلية للمقلب والتي تشمل تكاليف التشكيل ، ولكن تكاليف مادة الانشاء تشكل نسبة مئوية منخفضة في حالة الصمام . أيضاً فإن معدل التآكل المسموح به في حالة المقلب يمكن أن يكون اكبر بكثير من ذلك المعدل الذي يسمح بتواجده في حالة الصمام : وكلا هذين العاملين يمكن أن يؤديا إلى أن يتم تشييد كل من المقلب والصمام من مادتين مختلفين لاعتبارات اقتصادية حتى ولو كان الوسط الآكل من نوع واحد في كلتا الحالتين . وفي مثل هذه الحالات قد يبدو أن الحل يكمن في اختيار مادة للانشاء والتشييد

رخيصة أقل مقاومة للتاكل في حالة المقلب على أن يتم تغييره بصفة سنوية لسهولة تغيير المقلب . ومن ناحية أخرى فإن الصمام يجب تصميمه ليعمر لمدة عشر سنوات عن طريق استخدام مادة أغلى للانشاء والتشييد تملك مقاومة أعلى للتآكل (وقد يبدو من المناقشة السابقة أنه كلما ارتفع ثمن مادة الانشاء والتشييد كلما زادت مقاومتها للتآكل والعكس صحيح . وليست هذه المقولة صحيحة دائماً) . فعند تصميم مصنع جديد أو إجراء تطوير أو إحلال في خط انتاجي قديم فإن هذا أيضاً يمكن أن يتأثر بالاختيار الجيد لمواد الانشاء والتشييد . فعند تشييد مصنع جديد فإن عملية الاختيار لمواد الانشاء والتشييد يجب أن تتم بسرعة قدر الإمكان ، وذلك قبل أن تنتهي مرحلة التصميم . إذ عادة يكون التصميم الأمثل من وجهة النظر الاقتصادية معتمداً إلى حد كبير على مادة الانشاء والتشييد المستخدمة . أيضاً إذا ما توافرت مواد الانشاء والتشييد ذات متانة مرتفعة فإن هذه سوف تسمح باستخدام مقاطع أرق في خطوة التصميم لتنفيذ الوحدات . وبديهياً فإن هذا سوف يكون مكسباً كبيراً لأنه سوف يؤدي إلى نقص تكاليف تشييد هذه الوحدات وإلى نقص أوزانها وبالتالي نقص تكاليف الأساسات اللازمة لنصب وتحمل هذه الوحدات .

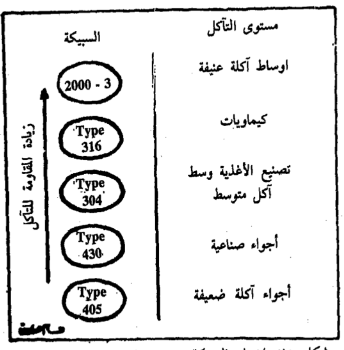
أما في حالات الصيانة والاحلال فإن فرصة اعادة التصميم تكون محدودة وأن العامل المسيطر في اتخاذ القرار بشأن اختيار مادة الانشاء والتشييد هو سرعة التوريد وسهولة التشغيل لهذه المواد في العمل وعادة ينصح في مثل هذه الحالات بإعادة التقدير للعمر الأدائي أو الوظيفي لهذه الوحدات حتى لا يحدث إفراط في التصميم تحسباً من التآكل .

جدول (١) العناصر التي يجب التحقق منها عند (اختيار مواد الانشاء والتشييد)

(أ) المتطلبات الواجب تحقيقها :

- الخواص (التآكلية ، الميكانيكية ، الطبيعية ، المظهرية) .

- التشغيل (المقدرة على التشغيل ، القابلية على اللحام . . .) .
- مقدرتها على المنافسة مع الوحدات المتواجدة بالفعل .
- مدى توافر بيانات التصميم .
- مدى تغطية المواصفات المطلوبة .



شكل (١) اختيار السبيكة يعتمد على الوسط الآكل .

(ب) اعتبارات الاختيار :

- العمر المتوقع للخط الانتاجي .
- مدى توافرها والزمن اللازم للتوريد .
- تكاليف مادة الانشاء والتشييد .
- تكاليف الصيانة والفحص .
- مدى العائد على الاستثمارات من هذه المادة باستخدام تحليل الربحية .

- المقارنة مع الطرق الأخرى للسيطرة على التاكل .
- العمر الأدائي لمادة الانشاء والتشييد المختارة .
- مدى الاحتياج للاختبارات المستقبلية .
- تكاليف التشغيل .

جدول رقم (٢) المعلومات الواجب توافرها لتحديد أداء المادة المختارة من وجهة النظر التآكلية :

(أ) متغيرات تتعلق بالوسط الآكل :

- المكونات الرئيسية (من حيث النوعية والكمية) .
- الشوائب (من حيث النوعية والكمية) .
- درجة الحرارة .
- درجة التهوية .
- الضغط .
- الامداء المتوقعة للتغير في المتغيرات السابقة .
- درجة الحموضة .
- سرعة التقليب .

(ب) نوع التطبيق :

- ما هو نوع العمل الذي سيجري في الوحدة المراد إنشائها ؟ .
- ما تأثير التآكل المتجانس على أداء الوحدة ؟ .
- هل التغير في الحجم ، أو المظهر أو نواتج عملية التآكل تسبب مشاكل ؟ .
- ما تأثير التآكل الموضعي على مدى الاستفادة من الوحدة ؟ .
- هل تتواجد هناك إجهادات ؟ وهل التآكل التشققي الاجهادي ممكن الحدوث ؟ .

- هل التصميم متوافق مع الخواص التآكلية ؟ وما هو العمر الأدائي المطلوب ؟ .

(جـ) الخبرة السابقة :

- هل تم استخدام هذه المادة استخدام مشابه ؟ ما هي النتائج النوعية الخاصة بهذه المادة ؟ وإذا كانت الوحدة ما زالت في التشغيل هل تم فحصها ؟

- هل تم استخدام هذه المادة استخدام مماثل ؟ كيف كان أداؤ ها وما هو الفرق النوعي في ظروف التشغيل القديمة وظروف الوحدة الجديدة ؟

- ما هي الخبرات المتوافرة من الوحدات الصناعية التجريبية (Pilot Plant....) .

- هل هناك بيانات عن اختبارات تآكلية عن هذه المادة أثناء التشغيل في المصنع ؟

- هل تم إجراء اختبارات مختبرية لتحديد معدل التآكل لها ؟ .
- ما هي المعلومات المتوافرة مكتبياً عنها ؟ .

الخواص التآكلية :

سوف نهتم في هذا المقال بالخواص المطلوب تحقيقها عند اختيار مواد الانشاء والتشييد خصوصاً تلك الخواص التي تتعلق بمقاومة التآكل . ولكي يمكننا تقدير مدى الأداء الجيد للمادة في مجابهة التآكل فإنه يتحتم علينا الإلمام بمعظم العناصر المدرجة في الجدول رقم (٢) ، ومن ثم فإنه يتحتم علينا الآن مناقشة تلك العناصر لمعظم الفلزات والسبائك الشائعة التطبيق في الصناعات الكيماوية .

الحديد والفولاذ :

يعد الحديد والفولاذ أكثر الفلزات شيوعاً من حيث الاستخدام الهندسي وهما يتآكلان في معظم الأوساط حتى في الجو العادي . وعادة يختار الحديد والفولاذ كمادة انشاء وتشييد لخواصها الميكانيكية كالمتانة وسهولة التشغيل والنقص في التكاليف وليس لمقاومتها للتآكل . ولذا فإنه يتوجب إقامة الحماية ضد التآكل على المنشآت الحديدية والفولاذية (كالتغطيات والحماية الكاثودية واستخدام المعوقات) .

وليس من المعتاد اعتبار تواجد اختلاف في مقاومة التآكل بين الحديد والفولاذ طالما أن التآكل سوف يكون بفعل الجو العادي . ولكن في بعض الأحيان وعند اضافة ٠,٣٪ من النحاس إلى الفولاذ الكربوني فإن ذلك يؤدي إلى تناقص معدل صدأ السبيكة الجديدة إلى نصف أو حتى إلى ربع معدل الصدأ للفولاذ الكربوني . ولقد وجد بالتجربة أن كل من العناصر التالية : النحاس ، الفوسفور ، الكروم ، النيكل عندما تضاف إلى الفولاذ الكربوني فإنها تحسن من مقاومته للتآكل بفعل الجو . ولعل من العوامل المهمة في خفض قيمة معدل التآكل هو تكون قشور كثيفة مرتبطة بشدة بسطح الفولاذ في هذه الحالة . وقد يكون التحسن في مقاومة التآكل نتيجة اضافة أحد العناصر السابقة أو بعضاً منها إلى الفولاذ كافياً إلى درجة أنه يمكن استخدام الفولاذ دون الحاجة إلى تطبيق أي طريقة من طرق الحماية عليه (مثل هذا النوع من الفولاذ والذي يستخدم بأمان في الهواء الجوي يشار إليه بالفولاذ المقاوم لعوامل التجربة (Weathering Steel.....) ويكون معدل تكون الصدأ على هذا النوع من الفولاذ عال في السنة الأولى عن معدله في السنوات التالية ، إلا أنه يزداد بطريقة ملموسة مع زيادة تلوث الجو وزيادة الرطوبة النسبية فيه . والفولاذ مقاوم جيد لفعل القلويات وأيضاً للمواد العضوية والأحماض المؤكسدة القوية . وكقاعدة عامة فإنه يجب تجنب الأحماض في حالة استخدام الفولاذ ، ولكن اضافة كميات قليلة من النحاس

إلى الفولاذ يمكنها أن تحد إلى حد كبير التأثيرات الضارة الناشئة من تدخل كل من الفوسفور والكبريت في الفولاذ وتأثره الشديد بالأحماض المخففة . ويعد تواجد الأكسجين في الماء مؤذياً وكما سبق توضيحه ـ أيضاً فإن الفولاذ مثل باقي الفلزات التي تكون غشاء من الأكسيد السلبي أما الحديد فتكون الظروف أفضل له في غياب الأكسجين الذي يزيل الاستقطاب الحادث للتفاعل الكاثودي ، وإذا كان لا مفر من تو جد الأكسجين فإنه يجب أن يتواجد بالقدر الكافي لإقامة غشاء ثابت من أكسيد الفلز عليه يقيه من فعل الوسط حوله .

ويكون الفولاذ المطاوع عرضة للتآكل التشققي الإجهادي في تلك الأوساط التي تحتوي على النترات ، الهيدروكسيدات ، الأمونيا وكبريتيد الهيدروجين . وأي تصاعد للهيدروجين يمكن أن يسبب الهشاشية للفلز كما يمكن أن يسبب تكون بثرات على سطح الفولاذ .

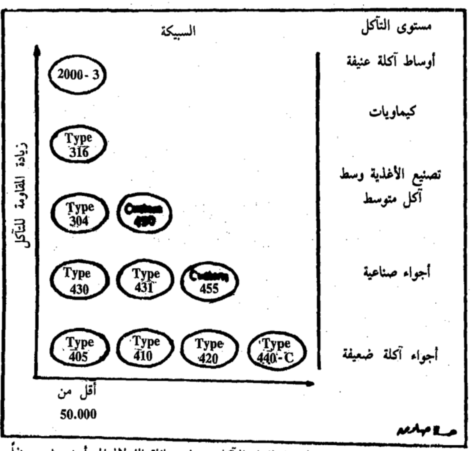
أما الفولاذ ذو المحتوى المنخفض :

من مواد السبك (الذي يحتوي حتى ٥٪ من العنصر الرئيسي المستخدم في السبك فإنها تحضر لمتانتها العالية وهي تماثل من حيث المقاومة للتآكل الفولاذ الخالي فيما عدا أن مقاومتها لفعل التآكل الجوي تكون أفضل من الفولاذ الخالي . فعلى سبيل المثال يكون معدل التآكل لأي سبيكة من الفولاذ ثلث معدل التآكل للفولاذ الخالي والذي لا يحتوي على أي قدر من فلز النحاس . وعادة يضافَ من ١٠ : ١٢٪ كروم إلى الفولاذ لتجنب صدؤه في الجو . ويجب أن يكون معلوماً أن الفولاذ عالي المتانة ذو المحتوى المنخفض من مواد السبك ، عندما يكون في أقصى صلابة له يكون عرضة للتآكل التشققي الإجهادي في الظروف العادية وعندما ترتفع نسبة الرطوبة .

أما الحديد السيليكوني :

وخصوصاً ذلك الذي يحتوي على حوالي ١٥٪ سيليكون يكون أكثر

مقاومة للتآكل عن الفولاذ ، ولكن ولسوء الحظ فإن هذا النوع من الحديد يكون متوافراً لعمليات الصب والقولبة لأنه يكون هشاً للغاية . ويملك هذا النوع من الحديد مقاومة عالية لفعل الأحماض المؤكسدة والمختزلة (فيما عدا حامض الهيدروفلوريك) ، ويكون أداؤه جيداً عند التعامل مع الموانع التي تحتوي على معلقات لأن له مقاومة جيدة ضد عوامل البري .



شكل (٢) : متانة الخضوع والمقاومة لفعل التآكل تصنف عائلة الفولاذ إلى أحد عشر صنفاً .

الفولاذ غير القابل للصدأ :

عادة يحتوي الفولاذ غير القابل للصدأ على من ١٠ : ٣٠٪ كروم وقد يحتوي أيضاً على النيكل والموليدنيوم والنحاس والتي تضاف لزيادة المقاومة

للتآكل (ولأسباب أخرى أيضاً) . وكلما ارتفع محتوى الفولاذ من الكروم زادت مقاومته للأوساط المؤكسدة وزادت مقاومته أيضاً للتآكل عند درجات الحرارة العالية . ويستخدم النيكل (حتى ٣٥٪) والنحاس (من ٢ : ٣٪) والموليدنيوم (من ١ : ٤٪) لتحسين المقاومة للتآكل في الأوساط المؤكسدة والتي تكون مقدرتها على الأكسدة أقل من سابقتها . وعملياً تزيد هذه العناصر من مقاومة الفولاذ لفعل حامض الكبريتيك والعديد من الأحماض العضوية ، أما الموليدنيوم فإنه يحد من التنقر بفعل أيون الكلوريد .

ويتوافر الآن في الأسواق أكثر من ٦٠ نوعاً مختلفاً من الفولاذ غير القابل للصدأ . وجميعهم يملك تقريباً نفس المقاومة للتآكل إلا أنها تختلف في خواص نوعية أخرى مثل المتانة وخواص التشغيل والتشكيل . والعدد الكبير من الأنواع المختلفة من الفولاذ غير القابل للتآكل والتي تملك مقاومة ضد التآكل متماثلة قد توقع من ليس له خبرة بهذه الأنواع وبتركيبها الكيميائي والبنائي المختلف في أخطاء جسيمة ، وفي الحقيقة فإن المسألة معقدة بالفعل وذلك لأن الأنواع المختلفة من الفولاذ غير القابل للصدأ تملك تركيب بنائي مختلف . فهناك سبائك من الفولاذ المارتنزيتي والفريتي (من السلسلة AISI 400....) والاوستنيتي (السلسلة .....AISI 300) ومن الناحية التاريخية فإن هذه التراكيب البنائية الثلاثة تم استخدامها لتمييز فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ عن بعضها البعض . ومن مزايا هذه الطريقة في التسمية أن سهولة التشكيل تكون عادة مرتبطة بالتركيب البنائي للسبيكة . ولكن وعلى الرغم من ذلك فإنه من مساوىء هذه الطريقة أنها لا تعطي أي فكرة عن مدى المقاومة للتآكل . ولكن هذه الطريقة لا تفيد في حالة السبائك التي تحتوي على أكثر من تركيب بنائي واحد ، كما أنها لا تهتم بتلك الأنواع من الفولاذ غير القابل للصدأ والتي تتصلد بالترسيب لطور جديد فيها أو التي تزداد صلادة بالأزمان .

ومؤخراً تم استحداث طريقة مبسطة لاختيار سبيكة من سبائك الفولاذ

غير القابل للصدأ أما أساس استخدام هذه الطريقة فهي أنها تقسم سبائك الفولاذ غير القابل للصدأ وذلك عن طريق استخدام مقطع في نهاية التسمية بدلاً من استخدام التركيب الكيماوي أو حتى التركيب البنائي في التسمية .

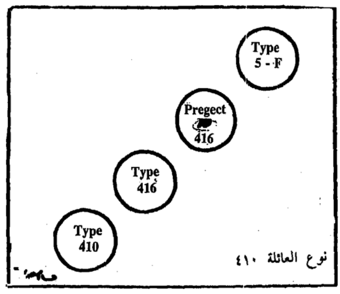
وكما أوضحنا في الجدول رقم (١) فإن أول ما يجب تحديده عند اختيار مادة انشاء وتشييد ما هو تحديد الخواص المطلوبة . وبالنسبة لسبائك الفولاذ غير القابل للصدأ فإن أهم هذه الخواص هو المقاومة لفعل التآكل ـ فنحن عادة لا نتجه ناحية سبائك الفولاذ غير القابل للصدأ إلا إذا كان الفولاذ العادي لا يستطيع القيام بالعمل دون المعاناة من معدل كبير للتآكل أو تأثر عميق في مظهره .

أما الطريقة الجديدة في تسمية فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ فهي تقسيم هذه العائلة إلى خمس مستويات مختلفة من حيث المقاومة ضد التآكل وكما هو مبين بالشكل رقم (١) ومن هذا الشكل يتبين أن الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (405) والذي يحتوي على ١٢٪ كروم يتواجد في أدنى مستوى من حيث المقاومة لفعل التآكل ، كذلك فإننا نرى أن المقاومة لفعل التآكل تزداد كلما اتجهنا إلى النوع (430) والذي يحتوي على ١٧٪ كروم وتزداد أكثر في الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (304) والذي يحتوي على ١٨٪ كروم ، ٩٪ نيكل وتزداد زيادة فائقة عن الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) والذي يحتوي على ١٧٪ كروم ، ١٣٪ نيكل ، ٢٪ مولبد نيوم . كما يتواجد في أعلى الشكل السبيكة (20) والتي تحتوي على ٢٠٪ كروم ، ٣٣٪ نيكل ، ٢٪ موليد نيوم ، ٣٪ نحاس والتي تعد من حيث التركيب في موقع وسيط بين فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ والسبائك التي أساسها فلذ النيكل .

أما تقسيم مقاومة فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ للتآكل إلى خمس مستويات فهو تقسيم يعاني في الواقع من فرط السهولة وذلك لأن الخواص

التآكلية تعتمد بطبيعة الحال على البيئة المحيطة وعلى الرغم من ذلك فإن التقسيم إلى الخمس مستويات السابقة يعد بداية معقولة في عملية التصنيف . وعند استخدام هذه الطريقة للتصنيف نتبع ما يلي :

١ ـ يختار المستوى المطلوب من المقاومة للتآكل من شكل رقم (١) . ولما كان حوالي ٥٠٪ من الفولاذ غير القابل للصدأ المستخدم هو من النوع (304) فإنه يكون من الأفضل أن يؤخذ هذا النوع من الفولاذ محط الاعتبار أولاً . ثم نقرر بعد ذلك عما إذا كان المطلوب مقاومة أكبر للتآكل أو أقل .



شكل (٣) القابلية للتشغيل للفولاذ غير القابل للصدأ .

٢ ـ تؤخذ الخاصية الثانية المطلوبة وهي السمات المطلوبة للتصميم محط الاعتبار ومثال ذلك متانة الخضوع ، فنجد أن السبائك الموضحة بالشكل رقم (١) تملك جميعاً متانة خضوع أقل من حوالي ٥٠٠٠٠ باوند على البوصة المربعة فإذا كان المطلوب متانة خضوع أعلى من ذلك فإنه يتحتم علينا الاختيار من الشكل رقم (٢) ـ فعلى سبيل المثال إذا كان المطلوب لدينا مقاومة التآكل كتلك الخاصة بالفولاذ من النوع (405) ولكن متانة الخضوع المطلوبة

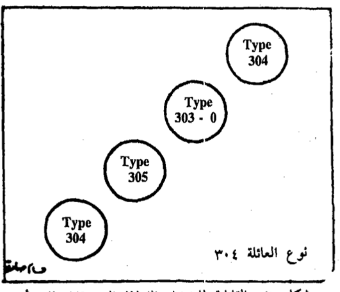
هي ١٠٠٠٠٠ باوند على البوصة المربعة ، فإننا نختار الفولاذ من النوع (410) . أما إذا كان المطلوب نفس المتانة المرتفعة السابقة ، ولكن المطلوب الآن مستوى من مقاومة التآكل يماثل ذلك الخاص بالفولاذ من النوع (430) أو (304) فإننا ننتقل إلى الفولاذ (431) أو إلى الكاستم (450) والذي يحتوي على ١٥٪ كروم ، ٦٪ نيكل ١,٥٪ نحاس ٠,٨٪ موليدنيوم (سبيكة الكاستم 450 هي اسم تجاري لسبائك الكاربنتر) . وبالنظر في الشكل رقم (٢) فإننا يمكن أن نرى أن سبيكة الكاستم (450) سوف يحتاج إليها في تلك التطبيقات التي تتطلب مقاومة للتآكل كتلك الخاصة بالفولاذ من النوع (304) ومقدرة على التحمل كتلك التي يملكها الفولاذ من النوع (410) .

٣ ـ تؤخذ الآن الصفة التالية محط الدراسة في عملية الاختيار وهي الخواص التشغيلية (انظر جدول رقم ١) . ويجب أن يكون معلوماً أن معظم الأنواع الأساسية الإحدى عشر من الفولاذ يوجد لها تطويرات للمساعدة في عمليات التشغيل والتشكيل المختلفة فمثلاً إذا تم لنا الاختيار لمقاومة للتآكل ومتانة تقع في الحدود الخاصة بالفولاذ من النوع (410) ولكننا نحتاج إلى خواص تشغيلية أفضل فإننا يمكن أن نختار من الشكل رقم (٣) السبيكة التي تحقق لنا ذلك . وبالمثل إذا قرأ القرار الخاص بالاختيار على سبيكة تملك مقاومة ومتانة للتآكل كتلك الخاصة بالفولاذ من النوع (304) ولكنه من المطلوب أيضاً تشغيل جيد على البارد فإنه يمكن أن نختار من تلك التصويرات الموضحة بالشكل رقم (٤) .

٤ ـ ونسير قدماً لتحقيق تلك العوامل الموضحة بالجدول رقم (١) .

ومما تقدم يتضح أن طريقة التصنيف الجديدة هي طريقة بسيطة تستخدم مسلك بياني لتّصنيف واختيار فصائل الفولاذ . وهي تعد طريقة مفيدة لتقديم تلك الفصائل من الفولاذ لأولئك الذين لم يسبق لهم التعرف عليها . أما من وجهة النظر التآكلية فتعد هذه الطريقة للتصنيف من الطرق

التي تعاني من فرط السهولة كما أنها لا تأخذ في الحسبان التآكل الموضعي مثل التآكل التشققي الإجهادي . ومثل هذه الظواهر يجب أن تؤخذ في الاعتبار على حدة وكما هو مبين بالجدول رقم (٢) . وأيضاً فإن تلك المشتقات من الأنواع الأساسية للفولاذ قد لا تملك نفس المقاومة للتآكل . فعلى سبيل المثال يمكن أن تفقد بعض المقاومة في مجابهة التآكل في بعض الأوساط وذلك عند اضافة الكبريت للفولاذ لتحسين الخواص التشغيلية للفولاذ وكما هو مبين بالشكل رقم (٣) .



شكل (٤) القابلية للتشغيل الفولاذ الغير قابل للصدأ .

النيكل وسبائكة :

يعد النيكل وسبائكة من مواد الانشاء والتشييد ذات المقاومة العالية للأوساط التي تشمل أيون الكلوريد ولتلك الأوساط المختزلة والتي يمكن أن تهاجم الفولاذ الغير قابل للصدأ . ويمكن تحسين مقاومة النيكل لتأثير العوامل المختزلة بإضافة فلذ المولبدنيوم والنحاس . فالسبيكة (B) والتي تحتوي على ٢٧٪ موليدنيوم ، ٧٣٪ نيكل تكون مقاومة لفعل حامض الهيدروكلوريك أما السبيكة (400) والتي تحتوي على ٣٠٪ نحاس ، ٧٠٪ نيكل تستخدم بكثرة

في المياه الطبيعية وفي المبادلات الحرارية وهي تملك أيضاً مقاومة جيدة لفعل حامض الهيدروفلوريك وذلك على الرغم من أنها تعاني من ظاهرة التآكل التشققي الاجهادي . وعلى الرغم من أن السبيكة (400) تستخدم في بعض التطبيقات التي يستخدم فيها الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) فهي تخالفه في كثير من الوجوه . فعلى سبيل المثال فالسبيكة (400) تملك مقاومة محدودة لفعل الأوساط المؤكسدة بينما على النقيض من ذلك يتعايش الفولاذ من النوع (316) مع هذه الظروف .

ولقد سبق لنا توضيح أن الفولاذ غير القابل للصدأ يقاوم فعل الأوساط المؤكسدة نتيجة لاحتوائه على فلذ الكروم . والآن إذا أضفنا الكروم إلى النيكل فإننا نحصل على سبائك ذات مقاومة عالية لإمداء عريضة من العوامل المؤكسدة والمختزلة ومن هذه السبائك السبيكة (600) والتي تحتوي على النيكل ، ١٥٪ كروم ، ٧٪ حديد . وإذا أضفنا أيضاً فلذ المولبدنيوم فإننا نحصل على سبيكة أشد مقاومة لإمداء أعرض من العوامل المؤكسدة والمختزلة كما أنها تملك مقاومة فائقة للتآكل التنقري . بفعل أيون الكلوريد ومن هذه السبائك السبيكة (C) والتي تحتوي على النيكل اضافة إلى ١٥٪ كروم ، ١٥ موليدونيوم ، ٥٪ حديد . وجميع سبائك النيكل تتميز بمقاومة عالية للتآكل عبر الحبيبات والتآكل التشققي الاجهادي عند درجات الحرارة العالية ومقاومة عالية أيضاً لفعل الكلوريدات وفي مثل هذه الأوساط يكون الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع الأوستنتيتي اكثر عرضة لهذه الأنواع من التآكل .

ومن المهم الاشارة إلى أن الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (430) والذي يحتوي على ١٧٪ كروم ولا يحتوي على أي قدر من النيكل يملك مقاومة عالية في هذه الأوساط .

أما المقاومة للتآكل التنقري التي تملكها تلك السبائك ذات المحتوى

العالي من النيكل والكروم فتكون بصفة عامة أفضل من تلك التي يمكن الحصول عليها في حالة فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ وعلى الرغم من ذلك فإنها تكون أكثر عرضة للتآكل عبر حدود الحبيبات ويرجع السبب في ذلك إلى :

(١) أن ذوبانية الكربون في الأوستنتيت والتي بدورها تزيد من الميل لتكوين كربيد الكروم .

(٢) أنه كلما زاد محتوى السبيكة من مادة السبك كلما زاد استعدادها لترسيب المركبات التي تنشأ من التفاعل بين الفلزات وهذا الترسيب يؤدي إلى خفض المقاومة ضد التآكل عن طريق افقار البناء البللوري للسبيكة من كل من : النيكل والموليدنيوم . وتترسب كربيدات الكروم والمركبات الفلزية عند درجات حرارية تقع في المدى بين ١١٠٠ - ١٨٠٠°ف .

ولذلك نجد أن هناك قيود في استخدام مثل هذه المواد عندما تكون ملحومة . كما لوحظ أيضاً أن الاجهاد يعجل من حدوث التآكل في السبائك التي تحتوي النيكل إضافة إلى ١٥٪ كروم و٧٪ حديد عند درجات الحرارة العالية (٦٠٠°ف) في التطبيقات التي تتعامل مع المياه . ومن أهم التطبيقات التي تستخدم فيها السبائك التي تحتوي على الكروم هي تلك التطبيقات التي تحتاج العمل فيها عند درجات حرارية مرتفعة نظراً للقوى الميكانيكية العالية لمثل هذه السبائك اضافة إلى مقاومتها العالية لفعل التآكل .

التيتانيوم :

منذ أن تم إدخال التيتانيوم كمادة إنشاء وتشييد بصفة تجارية سنة ١٩٥٠ فإنه تم إعتباره كمادة مقاومة جيدة لفعل التآكل . وفي الصناعات الكيماوية فإن النوع المستخدم من التيتانيوم يكون في حدود النقاوة التجارية . ويكتسب التيتانيوم مقاومته لفعل التآكل مثل الفولاذ غير القابل للصدأ نتيجة لتكوينه

لغشاء من الأكسيد الواقي ، ولذلك فإن أداؤه يكون جيداً في تلك الأوساط المؤكسدة تمثل حامض النيتريك الساخن . أما الغشاء الواقي والذي يتكون في حالة فلز النيتانيوم فإنه يكون أكثر فاعلية عن ذلك الذي يتكون في حالة الفولاذ غير القابل للصدأ ولذلك فإن التيتانيوم يستطيع الآداء جيداً في تلك الأوساط التي تسبب التآكل التنقري والتآكل التشققي للفولاذ غير القابل للصدأ (مثل مياه البحر والكلور الرطب والكلوريدات العضوية) وعلى الرغم من كون التيتانيوم مقاوم لمثل هذه الأوساط إلا أنه لا يكون محصن ويكون عِرضة للتآكل التنقري وتآكل الشقوق عند درجات الحرارة العالية (أعلى من ٢٥٠°ف في ماء البحر إذا ما تواجدت الشقوق) .

ويملك التيتانيوم مقاومة جيدة لفعل حامض الكبريتيك المخفف وحامض الهيدروكلوريك عند درجات الحرارة المنخفضة . ولقد وجد أن إضافة كميات قليلة (في حدود ٠,٢٪) من فلز البالليديوم تحسن مقاومة التيتانيوم لفعل حامض الهيدروكلوريك والأوساط المختزلة الأخرى إلى حد كبير .

ولا يجب أن يفهم مما تقدم أن التيتانيوم هو الحل الناجح لكل مشاكل التآكل . ولكن زيادة الانتاج منه إضافة إلى تطور العمليات التكنولوجية الخاصة بتشغيله وتشكيله قد جعل من في مقدرة تكاليفه أن تنافس بعض السبائك التي أساسها من النيكل أو حتى بعض أنواع الفولاذ غير القابل للصدأ . فانخفاض كثافته يعوض من التكاليف المرتفعة الخاصة به . أيضاً فإن مقاومته العالية لفعل التآكل يسمح باستخدام أنابيب ذات سمك أرق في المبادلات الحرارية .

سبائك النحاس :

يتواجد الآن في سوق مواد الانشاء والتشييد أكثر من ٣٠٠ سبيكة مختلفة من سبائك النحاس . ويسبب ذلك إضافة إلى الاستخدام لكلمتي

النحاس الأصفر والبرونز بصورة تبادلية وبدون تميز الكثير من الخلط عند اختيار مواد الانشاء والتشييد . وحتى يمكن توضيح الأمر بصورة جيدة فإنه يتحتم علينا تصنيف سبائك النحاس إلى الثلاثة أقسام التالية :

١ ـ النحاس الأصفر (البراس) وهي سبائك النحاس مع الخارصين .

٢ ـ البرونز وهي سبائك النحاس مع كل من القصدير ، أو الألومنيوم ، أو السيليكون .

٣ ـ سبائك النحاس مع النيكل .

ويضاف الخارصين إلى النحاس بنسب تتراوح فيها بين ٥٪ إلى ٤٥٪ وكقاعدة عامة فإن المقاومة للتآكل تتناقص كلما زاد محتوى السبيكة من الخارصين . وعادة ما تميز السبائك التي تحتوي على أقل من ١٥٪ خارصين (والتي تملك مقاومة أفضل للتآكل) وبين تلك السبائك والتي تحتوي على كميات أكبر من ذلك . وأهم المشاكل التي تواجه السبائك التي تحتوي على نسب عالية من الخارصين هي : فقد الخارصين نتيجة للتآكل إضافة إلى ظاهرة التآكل التشققي الاجهادي . وفي حالة فقد الخارصين نتيجة للتآكل فإن التآكل يترك الطبقة من السبيكة والتي يحدث بها ذلك على صورة طبقة مسامية خالية من فلز الخارصين . ويمكن أن يحدث ذلك عبر عدة طبقات كما يمكن أن يحدث ذلك عبر موضع معين . أما ميكانيكية حدوث ذلك على وجه التحديد ، فهي ليست معروفة تماماً ؟ فهل يحدث ذلك عن طريق حدوث ذوبان اختياري لفلز الخارصين أم يذوبان الفلزان معاً ثم تحدث إعادة ترسيب لفلز النحاس . على أن الميكانيكية الأخيرة هي الأكثر قبولاً . وتفقد السبائك من النحاس الأصفر ذات المحتوى العالي من فلز الخارصين الخارجي في العديد من الأوساط الحامضية والأوساط المتعادلة إضافة إلى الأوساط القلوية .

ويمكن التغلب على ظاهرة فقد الخارصين وذلك عن طريق خفض

محتوى السبيكة منه فيما دون ١٥٪ ويمكن التقليل من محتوى السبيكة من الخارصين مع الابقاء على الخواص الميكانيكية لها وذلك عن طريق اضافة ١٪ نحاس وذلك كما هو الحال في السبيكة . . (Admiralty Brass) والتي تحتوي على ٣٠٪ خارصين ، ١٪ قصدير إضافة إلى النحاس أو كما هو الحال في النحاس الأصفر من النوع . . . (Naval Brass.) والذي يحتوي على ٤٠٪ زنك ، ١٪ قصدير إضافة إلى النحاس . أيضاً فإن إضافة آثار قليلة (في حدود ١,٠٪) من الزرنيخ أو الأنتيمون أو الفوسفور تزيد من مقاومة النحاس الأصفر للتآكل شريطة أن يكون هذا النحاس الأصفر من طور واحد هو الطور ألفا (أي الطور الغني بالنحاس) . ويحدث التآكل التشققي الاجهادي لسبائك النحاس الأصفر ذات المحتوى العالي من الخارصين في الأجواء الرطبة التي تحتوي على الأمونيا . ومرة ثانية نعيد التأكيد على أنه كلما تناقصت نسبة الخارصين عن ١٥٪ كلما كان ذلك أفضل .

ويمكن لسبائك النحاس الأصفر التي تحتوي على أقل من ١٥٪ خارصين أن تستخدم للتعامل مع العديد من الأحماض والقلويات والمحاليل الملحية على شرط :

١ ـ أن تكون هذه السبائك معرضة لأدنى حد من التهوية كما يجب أن تكون العوامل المؤكسدة مثل حامض النيتريك والبيكرومات غير موجودة .

٢ ـ يجب ألا تتواجد تلك المركبات التي تكون مع النحاس مركبات قابلة للذوبان (مثل الأمونيا والسيانيد) .

٣ ـ يجب ألا تتواجد تلك العناصر أو المركبات التي تتفاعل مباشرة مع النحاس مثل الكبريت وكبريتيد الهيدروجين والزئبق وأملاح الفضة والاسيتيلين .

وتنطبق هذه الشروط على السبائك الأخرى ذات المحتوى العالي من النحاس .

أما البرونز الحقيقي فهو عبارة عن سبيكة من النحاس مع القصدير وعادة يسمى بالبرونز الفوسفوري لأنه يزال أكسدته باستخدام الفوسفور . وفي البرونز يضاف القصدير (من ١ إلى ١٠٪) إلى النحاس بغرض زيادة متانته ومقاومته لفعل التآكل . وأحياناً تطلق كلمة برونز على بعض سبائك فلز النحاس الأخرى . فهناك على سبيل المثال البرونز الألمنيومي (هو سبيكة من النحاس تحتوي على ٥٪ المونيوم) والبرونز السيليكوني (هو سبيكة من النحاس تحتوي على ٣٪ سيليكون) وكلا السبيكتين السابقتين لا تحتوي على أي نسبة من فلز القصدير . ويتسبب وجود الألومنيوم في البرونز في زيادة المقاومة لتآكل البري كما أنها تزيد المقاومة للتآكل التشققي الاجهادي كما أنه يتسبب في تحسين خواص السبيكة عند درجات الحرارة العالية أما إضافة السيليكون فإنها تتسبب أساساً في تحسين الخواص عند درجات الحرارة العالية .

أما سبائك النحاس مع النيكل (والتي تحتوي على ١٠ ـ ٣٠٪ نيكل) فهي تعد أشد سبائك النحاس مقاومة لفعل التآكل . ولذلك فإن هذه السبائك تلقي تطبيقات متعددة في الوحدات التي تتعامل مع الماء مثل وحدات التبادل الحراري . . إلخ . كما تم إستحداث سبيكة للنحاس تحتوي على ٣٪ كروم للتطبيقات التي لها متانة عالية للخضوع .

الألومنيوم :

يمكن القول بصفة عامة أن سبائك الألومنيوم (خصوصاً سبائك الألومنيوم مع النحاس السلسلة Cu- Al 2000) تكون أقل مقاومة لفعل التآكل عن الألومنيوم النقي على المستوى التجاري . وتضاف عناصر السبك إلى فلز الألومنيوم بقصد زيادة المتانة وتحسين الخواص الميكانيكية . أما طريقة الترقيم لأعضاء هذه المجموعة من السبائك فهي موضحة بالجدول رقم (٣) .

جدول رقم (٣) التمييز بين سبائك الألومنيوم

السلسلة	عنصر السبك الأساسي
1 xxx	لا توجد أي عناصر للسبك (على الأقل ٩٩,٠٠٪ الومنيوم)
2 xxx	النحاس
3 xxx	المنجنيز
4 xxx	السيليكون
5 xxx	الماغنيسيوم
6 xxx	منجنيز وسيليكون
8 xxx	فلزات أخرى

أما الحروف والأرقام التي تعقب الحروف فهي ترتبط بظروف المعالجات الحرارية التي تتعرض لها السبيكة. وأما السبائك الشائعة الاستخدام في الصناعات الكيميائية فهي السلاسل من السبائك التالية: 1 xxx, 3 xxx, 5 xxx, 6 xxx.

أما مقاومة فلز الألومنيوم لفعل التآكل فهي تعتمد على الغشاء الواقي من الأكسيد والتي تتكون على سطحه. ويكون هذا الغشاء من الأكسيد ثابتاً في المحاليل المائية والتي يقع الرقم الهيدروجيني لها (PH) في الحدود بين ٤,٥ ـ ٨,٥. وعند الأرقام الهيدروجينية التي تقل أو تزيد عن تلك السابقة فإن ميل الألومنيوم للتآكل يزداد. ويكون للمكون المستخدم للوصول إلى الرقم الهيدروجيني المرتفع أو الرقم الهيدروجيني المنخفض دور كبير وجنباً إلى جنب مع الرقم الهيدروجيني في تحديد معدل التآكل. فمثلاً فلز الألومنيوم مقاوم جيد الفعل التآكل في حامض النيتريك المركز. ويستخدم الألومنيوم في الوحدات التي تستخدم ماء عال النقاوة ولاحتواء ونقل العديد من المحاليل

العضوية . وقد تسبب الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض مشاكل عند تخزينها في خزانات من فلز الألومنيوم . كذلك فإن الهاليدات العضوية والأحماض العضوية اللامائية يجب تجنبها تماماً .

وهناك بعض سبائك الألومنيوم والتي تكون عرضة للتآكل عبر حدود الحبيبات وذلك كنتيجة لتفاعلات التعتيق التي تحدث عند درجات حرارية منخفضة وما يتبعها من حدوث ترسبات داخل حدود الحبيبات ويمكن للتآكل عبر حدود الحبيبات في هذه الحالة أن يفصح عن نفسه على صورة تآكل تقشري أو على صورة تآكل تشققي إجهادي .

ولا يعد التآكل التقشري أو التآكل التشققي الإجهادي مشكلة ذات بال على المستوى التجاري بالنسبة للسلاسل من السبائك التالية 6xxx, 4xxx, 3xxx, 1xxx.... أو حتى السلسلة 5xxx والتي تحتوي على نسبة من فلز الماغنسيوم لا تتجاوز ٣٪ . أما السلاسل من السبائك والتي تعاني من كل من التآكل التقشري والتآكل التشققي الإجهادي فهي السلاسل : 5xxx, 2xxx ذات المحتوى العالي من فلز الماغنسيوم والسلسلة 7xxx ومثل هذه السبائك لم يعد لها أي استخدام في خطوط الانتاج الخاصة بالصناعات الكيماوية . ويمكن استخدام المعالجات الحرارية (كفرط التعتيق ....Overaging) لتحسين خواص السبائك المعرضة للأنواع السابقة الذكر من التآكل . كذلك فإنه من المعروف منذ القدم أن السبيكة التي تتكون من الألومنيوم والخارصين والماغنسيوم تكون أكثر السبائك عرضة للتآكل التشققي .

أما التآكل الجلفاني فيبرز كمشكلة رئيسية عندما يستخدم الألومنيوم في المنشآت الفلزية المعقدة . فهو يتصرف كأنود بالنسبة لمعظم مواد الانشاء والتشييد كالحديد والفولاذ غير القابل للصدأ والتيتانيوم والنحاس والنيكل وسبائكه . وإذا ما تكونت خلية جلفانية تآكلية فإن النتيجة تكون تآكل الألومنيوم . ومثل هذه الخلايا تتسبب في عدم نجاح المنشأ في الخدمة كما أنها

تؤدي إلى بروز مشكلة ثانية وهي : أنه طالما أن الألومنيوم سوف يتصرف كأنود ويتآكل فإن الجزء الآخر من الخلية سوف يتصرف كأنود ، وغالباً ما يكون التفاعل عند الكاتسود منتجاً للهيدروجين ، وقد يتسبب ذلك في حدوث تصدعات وتشرخات بسبب الهيدروجين في الأجزاء المجاورة ذات المتانة العالية والمشيدة من الفولاذ عال المتانة أو الفولاذ غير القابل للصدأ .

بعض مواد الانشاء والتشييد الأخرى :

لقد استخدم الرصاص لعدة الآلاف من السنين في عمل الأنابيب الناقلة للمياه ، وهو مقاوم أيضاً لبعض الأحماض غير العضوية مثل حامض الكبريتوز وحامض الكروميك والفوسفوريك والهيدرفلوريك البارد والكبريتك إلا أنه يجب تجنب تواجد حامض الفورميك والخليك . ويملك الرصاص مقاومته لفعل التآكل نتيجة تكون نواتج التآكل والتي تشكل غشاءاً واقياً إلا أنه يمكن أن يكون عرضة للتآكل البري .

ومن الفلزات الحرارية فلز التنتالم وهو فلز واسع الاستخدام في الصناعات الكيماوية . ومعظم التطبيقات تشمل التعامل مع المحاليل الحامضية والتي لا يمكن التعامل معها بالحديد أو بالسبائك التي أساسها من النيكل .

إلا أن التنتالم على الرغم من ذلك ليس بمادة الانشاء والتشييد المناسبة للتعامل مع القلويات الساخنة أو ثالث أكسيد الكبريت أو الفلور . كذلك فإن فلز التنتالم يمتص بسهولة الهيدروجين ليكون هيدريد التنتالم الهش . ويحذو حذو التنتالم كل من فلز التيتانيوم والزركونيوم .

أما الزركونيوم وسبائكه فيتسع استخدامها في التطبيقات النووية إضافة إلى التطبيقات التي تحتاج لمقاومة عالية لفعل الحرارة والماء والبخار . وبالإضافة إلى المتانة العالية التي تملكها هذه المواد عند درجات الحرارة

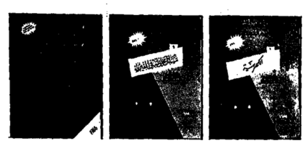
المرتفعة . فإنها تملك أيضاً مقاومة عالية لفعل حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك (إلى تركيز يصل إلى ٧٠٪) وحامض الفوسفوريك إلى تركيز يصل إلى + ٨٠٪ . إلا أن الزركونيوم وسبائكه هي مواد إنشاء وتشييد غير مناسبة للتعامل مع حامض الهيدروفلوريك .

ويعتمد الزركونيوم في مقاومته لفعل التآكل على الغشاء الرقيق الواقي من طبقة الأكسيد .

وعند التعامل مع الفلزات النبيلة (كالفضة والذهب والبلاتين) فإن هناك عناية يجب أن تؤخذ للحد من التآكل الجلفاني والذي يمكن أن يحدث للأجزاء من المنشأ والتي تصنع من فلزات أقل نبلاً . ولكن الوضع في هذه الحالة عكس ما سبق أن أشرنا إليه في حالة الفلز الألومنيوم .



فيزياء

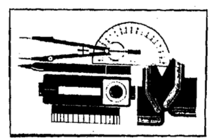


رقم الكتاب	العنوان	المؤلف
	□ أساسيات الفيزياء ١/٤ (أربعة أجزاء)	[أ. د. أحمد شوقي عمّار]
160	ـ الجزء الأول : خواص المادة والحرارة والكهربية	[رئيس قسم الرياضيات
161	ـ الجزء الثاني : المغناطيسية والصوت والضوء	[جامعة بيروت العربية] والطبيعة]
162	ـ الجزء الثالث : التجارب المعملية والمختبر	
163	ـ الجزء الرابع : مسائل محلولة في الفيزياء	
173	□ الفيزياء (١) الحرارة وخواص المادة والصوت	[أ. د. إبراهيم شريف]
174	□ الفيزياء (٢) الكهرباء والمغناطيسية والبصريات	[أ. د. علي عكاز]
175	□ الفيزياء (٣) النظرية الحركية للغازات والحرارة الديناميكية	[د. إبراهيم شريف]
176	□ الفيزياء الحديثة Modern Physics	[د. علي عكاز]
177	□ الوحدات الدولية si ـ جداول التحويل والثوابت الفيزيائية	[د. إبراهيم شريف]
174	□ النظرية الحركية للغازات والحرارة الديناميكية	
179	□ Kinetic Therory and Thermodynamics	[د. إبراهيم شريف]
180	□ الاشعاع الذري (دليل وطرق الوقاية)	[أ.د. جمعة ود. كمال]
181	□ أساسيات الفيزياء الطبية وأجهزتها	[أ. د. محمد أحمد جمعة]
184	□ التلوث الضوضائي وفوق الصوتيات	أ. دكتور محمد أحمد جمعة]
	□ سلسلة الفيزياء الهندسية (تسعة كتيبات)	[أ. د. أحمد شوقي عمّار]
164	ـ خواص المادة 1	[رئيس قسم الرياضيات والطبيعة]
165	ـ الكهربية 2	[جامعة بيروت العربية]
166	ـ الحرارة 3	
167	ـ المغناطيسية 4	
168	ـ الضوء 5	
169	ـ الصوت 6	
170	ـ الفيزياء العملية (الجزء الأول) 7	[أ. د. عمار وأ. د. عز العرب]
171	ـ الفيزياء العملية (الجزء الثاني)	
172	ـ مسائل محلولة في الفيزياء 9	[أ. د. شوقي عمّار]
150	□ تطبيقات في الفيزياء الكهربية باستخدام الميكروكمبيوتر ـ باسيك ـ 1 ـ	[مهندس : باسل تفاحة]
151	□ تطبيقات الفيزياء ـ باسيك ـ 2 .	





رقم الكتاب	العنوان	المؤلف
285	☐ الكيمياء لطلبة الهندسة (الحسابات الكيميائية) .	[د. عبداللطيف أبو السعود]
286	☐ الكيمياء الهندسية	[د. عبدالمجيد/ د. زعطوط]
287	☐ مبادىء الكيمياء الصناعية للمهندسين	[د. مجاهد / د. بكر]
288	☐ الكيمياء العملية للمهندسين	[د. مجاهد / د. بكر]
406	☐ اقتصاديات الهندسة الكيماوية وتصميم المصانع	[د. ابراهيم سالم منصور]
407	☐ التآكل والتصدي له في الهندسة الكيماوية .	[د. ابراهيم سالم منصور]
408	☐ هندسة الديناميكا الحرارية الكيميائية .	[د . ابراهيم سالم منصور]
402	☐ الكمبيوتر ومحاكاة العمليات الكيميائية	[د. عبداللطيف ابو السعود]
409	☐ تكنولوجيا الطاقة النووية (مدخل)	[د. نبيل عبدالمنعم]
	● رياضيات Calculus	
	* سلسلة الرياضيات الهندسية	
182	☐ الوسيط في حساب التفاضل والتكامل	[د. برهامي حشيش]
183	☐ الوسيط في الجبر والهندسة التحليلية	[د. برهامي حشيش]
185	☐ الوسيط في الهندسة الوصفية المترية (١)	[د. برهامي حشيش]
186	☐ الوسيط في الهندسة الوصفية المترية مسائل محلولة في (٢)	[د. برهامي حشيش]
187	☐ الوسيط في رياضيات الهندسة المدنية	[د. محمد عز العرب]
188	☐ الوسيط في رياضيات الهندسة الكهربية	[د. شوقي عمّار]
189	☐ الرياضيات المتقدمة (١) الجزء الأول	[د. السيدعبد المعطي
190	☐ الرياضيات المتقدمه (٢) الجزء الثاني	[د. السيد عبدالمعطي
410	☐ الرياضيات المتقدمة (٣) الجزء الثالث	[د. السيد عبد المعطي
191	☐ مذكرات في الرياضيات الهندسية (الجزء الأول)	[د. عمر السباخي]
192	☐ مذكرات في الرياضيات الهندسية (الجزء الثاني)	[د. عمر السباخي]
193	☐ مذكرات في الرياضيات الهندسية (الجزء الثالث) .	[د. عمر السباخي]
372	☐ الهندسة الوصفية التطبيقية	[د . أحمد الشريف]
415	☐ موسوعة الرياضيات التطبيقية [١ / ٥]	[د. أبو الحسن ـ د. الجندي]
	● هندسة الانتاج :	
283	☐ الأسس الهندسية في المشروعات الصناعية (١)	[د . رشدي حمودة]
284	☐ الأسس الهندسية في المشروعات الصناعية (٢)	[د. رشدي حمودة].
289	☐ الوسيط في هندسة الانتاج	[د. حسن رجب السيد]
290	☐ مبادىء في هندسة الانتاج	[د. حسن رجب السيد]
291	☐ مبادىء في هندسة الانتاج	[د. فؤاد راشد / د . السيد]
292	☐ أساسيات هندسة الانتاج في تشغيل المعادن (نفذ)	[د . حمودة]
414	☐ تكنولوجيا هندسة الانتاج واساسياتها [١ / ٢]	[د . نصر الدمير]



○ ميكانيكا
○ رسم هندسي
○ مساحة

رقم الكتاب	العنوان	المؤلف
	● ميكانيكا **Mechanics**	
204	□ الاستاتيكا وتطبيقاتها (١٩٨٦)	[د. علاء الدين حمدي]
205	□ الديناميكا وتطبيقاتها (١٩٨٦)	[د. علاء الدين حمدي]
206	□ الميكانيكا للمهندسين (١) الاستاتيكا	[د. فاروق البرقي]
207	□ الميكانيكا للمهندسين (٢) الديناميكا	[د. فاروق البرقي]
208	□ الميكانيكا للمهندسين (٣) ديناميكا مجموعة الجسيمات والأجسام المتماسكة	
382	□ الميكانيكا النيوتينية « بالوحدات الدولية المترية SI »	[د. جلال القبرصي]
209	□ مسائل محلولة في الميكانيكا النيوتينية	[د. جلال القبرصي]
210	□ الهندسة الميكانيكية (الهندسة الحرارية/ التبريد/ تكييف الهواء)	[د. رشدي حمودة]
312	□ كراسة تمرينات الهندسة الميكانيكية .	د . حمودة
	● رسم هندسي **E. Drawing** :	
293	□ اساسيات الرسم الهندسي (١)	[د. بيومي / د. جمعة]
294	□ التدريبات والتطبيقات / كراس (٢)	[د. جمعة]
295	□ الرسم المدني (أساسيات)	[د. حسني/ د. رشاد الدين]
296	□ الرسم والإنشاء المدني	[د. رشاد الدين]
298	□ الرسم الهندسي لغة المهندسين	[بيومي / زكريا / القشلان]
299	□ الهندسة الوصفية	[د. رشاد الدين]
300	□ رسم وإنشاء الماكينات « الكهربية والميكانيكية »	[د. جمعة]
	● مساحة **Surveying** :	
.	* المكتبة المساحية ١/٥ أجزاء :	[د. محمود حسني / د. محمد رشاد الدين]
194	□ (١) المساحة التفصيلية والطبوغرافية (الجزء الأول)	
195	□ (٢) المساحة التفصيلية والطبوغرافية (الجزء الثاني)	
196	□ (٣) المساحة الطبوغرافية والجيوديسية	
197	□ (٤) المساحة التاكيومترية والفوتوجرامترية	
198	□ (٥) تطبيقات المساحة والجيوديسيا باستخدام الميكروكمبيوتر	
199	□ المساحة الهندسية (الجزء الأول)	
200	□ المساحة الهندسية (الجزء الثاني)	
201	□ المساحة الجيوديسية والتصويرية	[د. محمود حسني/ د. محمد
202	□ المساحة العملي (الجزء الأول)	[د . رشاد الدين]
203	□ المساحة العملي (الجزء الثاني)	

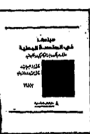
علوم هندسية

عمارة ، هندسة مدنية
هندسة كهربية ،
هندسة كيماوية زراعية ،
ميكانيكية



رقم الكتاب	العنوان	المؤلف
	أولاً : العمارة : ARCHITECT	
	□ سلسلة العمارة العربية [٦/١]	[الدكتور محمد عبدالعال ابراهيم
237	(١) العمارة والعمران في الوطن العربي	[عميد كلية الهندسة المعمارية
239	(٢) العمارة المحلية والمعاصرة « الشخصية المصرية »	جامعة بيروت العربية]
374	(٣) العمارة الخليجية [1] بين اليوم والأمس والمستقبل	
416	(٤) العمارة الخليجية [2] بين الاصالة والتجدد	
417	(٥) البيئة والعمارة	
375	(٦) العمارة الاسلامية	
	□ الموسوعة المعمارية [٥/١]	[الدكتور نبيل حسن]
148	(١) المنظور الهندسي والظل	[كلية الفنون الجميلة جامعة القاهرة قسم العمارة ـ جامعة بيروت العربية]
234	(٢) طرق وعناصر الاخراج	
235	(٣) الملاعب والقرى الأولمبية	
236	(٤) الكمبيوتر والعمارة « باسيك Basic »	[الدكتور نبيل السراج]
236 411	(٥) العمارة الداخلية وهندسة الديكور [تحت الطبع]	[كلية الهندسة المعمارية ـ جامعة الاسكندرية]
	□ التصميمات التنفيذية في العمارة [٣/١] حجم كبير	
	● التفاصيل في المباني (٣ أجزاء في كتاب واحد)	[د. مجدي موسى]
377	□ التصميم المعماري في مباني المستشفيات	[د. نبيل السراج]
378	□ اسس تصميم وتجهيز أقسام العمليات للجراحة العامة	
238	□ المجلة المعمارية / تصدر عن كلية الهندسة المعمارية بجامعة بيروت العربية [1]	العدد الأول ٨٥
279	□ المجلة المعمارية / تصدر عن كلية الهندسة المعمارية بجامعة بيروت العربية [2]	العدد الثاني ٨٦
373	□ المجلة المعمارية / تصدر عن كلية الهندسة المعمارية بجامعة بيروت العربية [3]	العدد الثالث ٨٧
248	□ دراسات في العمارة المصرية [المناخ والعمارة]	[د . بيومي]
	□ التطور العمراني لمدينة القدس	
412	□ (الانشاءات الخرسانية في البلدان العربية) الخرسانة في الطقس الحار	[م . رفاعي]

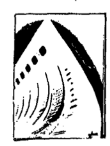
علوم هندسية





هندسة مدنية

رقم الكتاب	العنوان	المؤلف
	ثانياً : الهندسة المدنية : Civil Eng.	
247	□ مبادىء في الهندسة المدنية « للأقسام الكهربية والميكانيكية والكميائية »	[د. عبيدو والعدوي]
263	□ مقاومة واختبار المواد ٢/١ (جزآن)	[د. الدرويش / د. عوض]
264	□ الخلطات الخرسانية (طبعة ١٩٨٦)	[د. شحاتة / د. عوض]
265	□ خواص مواد البناء واختباراتها	[د. شحاتة / د. عوض]
266	□ مقاومة واختبار المواد المعدنية	[د. حسام غانم]
267	□ خواص وتصميم الخلطات الخرسانية	[د. متولي / د. عبدالرحمن]
268	□ المواصفات القياسية المصرية للمواد المعدنية	[وزارة الصناعة]
269	□ مواد البناء واختباراتها القياسية	[د. محمد علي بركات]
270	□ خواص مواد البناء واختباراتها القياسية	[د. محمد رشاد الدين مصطفى]
271	□ مواصفات الأعمال في الخرسانة المسلحة	[وزارة الصناعة]
272	□ عقود ومواصفات الأعمال في الهندسة المدنية	[د. محمود حلمي]
273	□ مواد البناء	[د. الدرويش ، شحاتة ، عوض]
274	□ أساسيات الجيولوجيا الهندسية	[د. محمود توفيق سالم]
275	□ هندسة الطرق (١)	[د. محمود توفيق سالم]
276	□ هندسة الطرق والمطارات (٢)	[د. سالم]
277	□ هندسة الطرق (إنجليزي)	[د. محمد غانم]
278	□ هندسة النقل والمرور	[د. سالم]
	□ هندسة السكك الحديدية ٢/١ (جزآن)	[د. حميدة / د. سالم]
279	● الجزء الأول : V.I	
280	● الجزء الثاني : V.II	
	□ هندسة الموانىء والمنشآت البحرية (جزآن)	[د. إبراهيم عبيدو]
281	ـ الجزء الأول : V.I	
282	ـ الجزء الثاني : V.II	
301	□ الهيدروليكا وتطبيقاتها في الهندسة المدنية جزء (١)	[د. الجنايني]
302	□ الهيدروليكا وتطبيقاتها في الهندسة المدنية جزء (٢)	[د. الجنايني]
303	□ المنشآت الهيدروليكا	[د الجنايني]
304	□ الهيدرولوجيا ومبادىء هندسة الري	[د. الفتياني]
143	□ تطبيقات الكمبيوتر في الهيدروليكا (باسيك)	[مهندس حسن يونس]



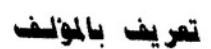


علوم هندسية

هندسة مدنية [تابع]

رقم الكتاب	العنوان	المؤلف
241	□ تصميم المنشآت المعدنية	[د. حسام محمد غانم]
242	□ تصميم الكباري المعدنية (أسس التصميم وشروط التنفيذ)	[د. شعبان ود. غانم]
243	□ المنشآت المعدنية طبعة ١٩٨٦	[د. محمود حسن متولي]
244	□ الكباري الخرسانية	[د. محمود حلمي]
245	□ النظم الهندسية للتغذية بالمياه والصرف الصحي	[د. العدوي]
246	□ النظم الهندسية للتركيبات الصحية داخل المباني	[د. العدوي]
	□ سلسلة مذكرات الخرسانة المسلحة (١/٦):	
249	(١) Reinforced Concrete Fundamentals (تمارين محلولة)	[د. زغلول]
250	(٢) Reinforced Concrete Design (تمارين محلولة)	[د. قريش]
251	(٣) Reinforced Concrete Structure (تمارين محلولة)	[د. حلمي / م . زيدان]
252	(٤) Reinforced Concrete Design Data (تمارين محلولة)	[د. حلمي / م . زيدان]
253	(٥) العناصر الخرسانية المعرضة للقوى اللامركزية	[د. يوسف عجاج]
254	(٦) تحليل وتصميم القطاعات الخرسانية المسلحة	[د. يوسف عجاج]
226	□ الحوائط الساندة Retaining Walls	[د. أسامة الشافعي]
	□ الأساسات Foundations (١/٢ جزآن)	[د. أسامة الشافعي]
227	* الجزء الأول : استكشاف الموقع ، الأساسات السطحية ، الحوائط الساندة	
228	* الجزء الثاني : تجهيز الموقع ـ ترميم الأساسات	
	□ ميكانيكا التربة (١/٢ جزآن)	
229	* الجزء الأول : الخواص الأساسية للتربة	[د. اسامة الشافعي]
230	* الجزء الثاني : التطبيقات الهندسية	[د. أسامة الشافعي]
231	□ Soil Mechanics and Foundation Engincering ١/٢	[د. فتحي عبدربه]
232	□ Soil Mechanics and Foundation Engincering	[د. أسامة الشافعي]
233	□ Foundation Eng . (نفذ)	[د. أسامة الشافعي]
382	□ مبادىء الهيدروليكا وميكانيكا الموائع (١)	[د. أحمد عزت الأنصاري]
383	□ مبادىء الهيدروليكا وميكانيكا الموائع (٢)	[د. أحمد عزت الأنصاري]





تعريف بالمؤلف

الاستاذ الدكتور/ ابراهيم سالم منصور.

- استاذ الهندسة الكيماوية بجامعة الاسكندرية.
- الحائز على جائزة جامعة الاسكندرية للتشجيع العلمي عام ١٩٨٣.
- الحائز على جائزة الدولة التشجيعية في جمهورية مصر العربية عام ١٩٨٤.
- الحائز على وسام العلوم والفنون من الطبقة الأولى عام ١٩٨٤.
- عضو مجلس الاستشارات والبحوث لمحافظة الاسكندرية والبحيرة في مصر.
- رئيس مجلس إدارة المركز الدولي للاستشارات والتدريب المنصور بالاسكندرية مصر.

قام بالتدريس في كل:

- كلية الهندسة جامعة الاسكندرية في جمهورية مصر العربية.
- كلية الهندسة جامعة المنيا في جمهورية مصر العربية.
- معهد كيما العالي للتكنولوجيا بأسوان في جمهورية مصر العربية.
- كلية الهندسة جامعة بغداد في الجمهورية العراقية.

مؤلفات أخرى للمؤلف صادره عن نفس دار النشر:

- هندسة التآكل والطرق الفنية للتصدي له.
- اقتصاديات الهندسة الكيماوية وتصميم المصانع.
- حركية التفاعل الكيماوي ومقدمة في تصميم المفاعلات.

ندوات علمية اشترك فيها المؤلف:

- التآكل الفلزي ـ الأسس العلمية والمعالجة العلمية والتي عقدت بمركز الدراسات العليا والبحوث بجامعة الاسكندرية عام ١٩٨٢.
- التآكل الفلزي مسبباته وطرق التصدي له والتي عقدت بمركز الدراسات العليا والبحوث لجامعة الاسكندرية عام ١٩٨٣.
- معالجة المياه الصناعية والتي عقدت بشركة أبو قير للأسمدة والصناعات الكيماوية بالاسكندرية ـ مصر.
- التآكل الفلزي والتي عقدت بمقر نقابة المهندسين المصرية بمحافظة المنيا.

مؤتمرات علمية اشترك فيها المؤلف بأبحاثه:

- المؤتمر الذي أقامه الاتحاد الوطني لطلبة العراق عام ١٩٨٠، ١٩٨١.
- مؤتمر التآكل في الكويت عام ١٩٨٣، ومؤتمر اخيما ١٩٨٠ في ألمانيا الغربية.

أبحاث المؤلف:

للمؤلف ٦٥ بحثاً منشورة في مختلف الدورات العلمية العالمية في كل من المملكة المتحدة ـ ألمانيا ـ كـ ـ بلجيكا ـ اسبانيا ـ ايطاليا ـ الهند ـ مصر ـ العراق.







شركة منشورات
دار الراتب الجامعية
DAR EL-RATEB AL-JAMIAH

تلفون ٣١٧١٦٩ – ٣١٣٩٢٣ – ٣٠٦٥٠٥ – تلكس INTECO 41128 – صندوق بريد ١٩٥٢٢٩ بيروت ـ لبنان
Tel. 317169 - 313923 - 306505 – Tlx. INTECO 41128 LE – P. O. Box 195229 – Beirut - Lebanon